



**Departamento de Conservação e Restauro**

**Maria Inês Monteiro Celorico**

Licenciada em Conservação e Restauro

## **Preenchendo lacunas: estudo de colorantes para resinas epoxídicas utilizados na conservação e restauro de vidro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Inês Coutinho  
Professora auxiliar  
Faculdade de Ciências e Tecnologias,  
Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Eva Mariasole Angelin  
Mestre  
Faculdade de Ciências e Tecnologias,  
Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Márcia Gomes Vilarigues

Arguente: Doutor César António Tonicha Laia

Vogal: Professora Doutora Inês Alexandra Ramalho Coutinho



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2018**



**Preenchendo lacunas: estudo de colorantes para resinas epoxídicas utilizadas na conservação de vidro**

Copyright © Maria Inês Monteiro Celorico, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Primeiro de tudo quero agradecer à minha Orientadora Inês Coutinho por todo o apoio demonstrado, sempre com a sua boa disposição e alegria, por ter feito por tudo para que esta tese se concretizasse e por todas as ideias e reuniões que me ajudaram a fazer o melhor possível. De seguida quero agradecer há minha Co-Orientadora Eva Mariasole Angelin, também por todo o apoio, boa disposição e alegria, também por ter sempre continuado e feito com que a minha tese se concretizasse, todas as ideias e acompanhamento ao longo do trabalho que me motivaram a fazer o melhor possível. Quero também agradecer à professora Joana Lia, que começou como Co-orientador nesta tese, que apesar de a tese ter chegado a abordar um tema específico diferente da sua área, ajudou a contribuir para o seu começo, obrigada por todos os seus concelhos e orientação; Agradeço há minha consultora, professora Maria João, por ter contribuído com o seu conhecimento científico para uma melhor orientação desta tese, por todos os concelhos e presença que contribuíram de facto para a orientação desta tese. Agradeço também à professora Márcia Vilarigues pela sua atenção e concelhos concedidos e a todos os professores pelos concelhos e motivação que nos proporcionaram ao longo dos anos.

Agradeço ao Palácio Nacional da Ajuda por ter emprestado as peças que são tratadas aqui como casos de estudo, duas peças de vidro, os bagos de vidro da Bohemia, século XX e a caixa de vidro decorada pertencente a um serviço de toucador, da Fábrica da Marinha Grande, século XIX.

Agradeço às colegas que disponibilizaram o seu apoio na utilização dos equipamentos, à Isabel Pombo, Andreia Ruivo e à Vanessa, na resolução de problemas e no tempo que retiraram para manter o seu funcionamento. Agradeço às minhas colegas pela companhia ao longo da tese e destes anos, ao apoio da nossa secretária do Vicarte, Cremilde e ao apoio sempre alegre da nossa secretária do departamento, Ana Maria.

Por último mas não menos importante, agradeço aos meus amigos, por me cativarem com as suas palavras, honestidade, serem quem são e estarem comigo. À minha família por me sustentar e dar a oportunidade de um futuro melhor. À minha irmã Ana, por toda a companhia, motivação, pipocas grandes e abraços ao longo de toda a vida. E a todos os meus familiares do Norte e Brasil que estão sempre presentes no meu coração.



## Abstract

To fill gaps in glass objects, clear and colourless epoxy resins has been used, wich remarkably resembles the glass body. Usually to colour epoxy resins in glass conservation the organometallic synthetic dyes known as Orasol® dyes are used, wich have the ability to maintain the glass appearence. Although Orasol® dyes are frequently used in the conservation of artifacts, their colourfastness in epoxy resins have been scarcely studied. In order to understand the dyes colour stability, the artificial lighth ageing of Orasol® in epoxy resins systems was performed. The ageing covers systems of two types of epoxy resins: Araldite 2020 and Hxtal NYL-1, not coloured and coloured with a selection of Orasol® dyes. In addition, pictorial layers with 0,1%, 0,5% and 1% (wt/v) concentrations of dyes in ethanol were prepared and aged to evaluate the colourfastness according to the concentration of dye. A multianalytical approach to obtain an initial characterization of Orasol® dyes was made by optical microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry and micro-Raman spectroscopy. The ageing was characterized by colorimetry, absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible range and reflectance spectroscopy in the visible range. The most stable colored epoxy was choosen for the filling of structural gaps of two coloured glass pieces.

The behavior of yellowing was observed for both studied resins. Concerning the dyes, fading was detected for all the studied colourants. The obtained results show that the better combination of Orasol® dye and epoxy resin is the Hxtal NYL-1 resin for the majority of the tested Orasol® dyes.

**Key Words:** Dyes; Orasol®; Epoxy; Araldite 2020; Hxtal NYL-1; ageing.





## Resumo

Para preencher lacunas em objetos de vidro têm vindo a ser utilizadas as resinas epoxídicas transparentes e incolores pela sua semelhança com o vidro. Normalmente para as colorir são utilizados os corantes sintéticos organometálicos conhecidos como corantes Orasol®, que têm a capacidade de manter a aparência do vidro. Embora os corantes Orasol® sejam frequentemente usados na conservação de artefatos, a sua resistência à luz nas resinas epoxídicas tem sido pouco estudada. Para entender a estabilidade das cores dos corantes, foi realizado o envelhecimento artificial das resinas epoxídicas coloridas com os corantes Orasol®. O envelhecimento abrange sistemas de dois tipos de resinas epoxídica: Araldite 2020 e Hxtal NYL-1, não coloridas e coloridas com uma seleção de corantes Orasol®. Foram ainda realizadas camadas pictóricas dos corantes em concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% (p/v) em etanol e envelhecidas para avaliar a resistência da cor de acordo com a concentração de corante. Foi realizada uma abordagem multianalítica para obter a caracterização inicial dos corantes Orasol® por microscopia ótica, fluorescência de raios-X dispersiva de energias e espectroscopia micro-Raman. O envelhecimento foi caracterizado por espectroscopia de absorção no espectro ultravioleta-visível, espectroscopia de refletância no espectro visível e colorimetria. Foi escolhida a resina epoxídica colorida mais estável para o preenchimento de lacunas estruturais de duas peças de vidro colorido.

O comportamento do amarelecimento foi observado para as duas resinas estudadas. Em relação aos corantes foi detetado o desvanecimento da cor. Os resultados obtidos mostram que para a maioria dos corantes Orasol® testados, a resina epoxídica colorida mais estável é a Hxtal NYL-1.

**Palavras-chave:** Corantes; Orasol®; epoxídica; Araldite 2020; Hxtal NYL-1; envelhecimento.



# Índice de Matérias

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Materiais para a Reintegração Cromática de Cerâmica e Vidro	1
1.2. Casos de estudo	2
1.3. Materiais selecionados	4
1.3.1. Resinas epoxídicas	4
1.3.2. Corantes sintéticos Orasol® Ciba-Geigy	9
1.3.3. Ensaio de envelhecimento realizados anteriormente	11
1.4. Objetivos	12
<b>2. Materiais e Métodos</b>	<b>12</b>
2.1. Resinas epoxídicas e corantes Orasol®	12
2.2. Envelhecimento acelerado na SolarBox	15
<b>3. Apresentação e Discussão de Resultados</b>	<b>16</b>
3.1. Caracterização inicial aos corantes Orasol®	16
3.2. Envelhecimento acelerado	17
3.2.1. Resinas epoxídicas incolores	17
3.2.2. Resinas epoxídicas coloridas com corantes Orasol®	19
3.2.3. Camadas pictóricas	25
<b>4. Conclusão</b>	<b>28</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>29</b>
<b>6. Anexos</b>	<b>31</b>
ANEXO 1 – Propriedades das resinas epoxídicas	31
ANEXO 2 – Casos de estudo	32
ANEXO 3 – Horas reais da SolarBox	42
ANEXO 4 – Proporções das resinas coloridas	43
ANEXO 5 – Métodos de análise	44
ANEXO 6 – Resinas coloridas antes e após o envelhecimento	47
ANEXO 7 – Esquemas CIELab ao longo do envelhecimento	48
ANEXO 8 – Cálculo das coordenadas L*, a* e b* na colorimetria	52
ANEXO 9 – Desvios de cor: $\Delta E$ ; $\Delta L$ ; $\Delta a$ ; $\Delta b$	53



## Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Arremessador com animais e pássaros, Irão, 975-1025 d.C.?, emprestado por Staatliche Museen zu. © 2002 - Corning Museum of Glass	1
<b>Figura 1.2.</b> Bagos de uva de vidro, Lisboa, 1895 - 1904, Nr. de inv.: 937 (à esquerda); Caixa com elementos decorativos, Bohemia, 1862 - 1889, Nr. de inv.: 41759 (à direita). Ambas as peças pertencem ao conjunto de vidros do Palácio Nacional da Ajuda	2
<b>Figura 1.3.</b> 1. processo de polimerização do pré-polímero éter diglicídico de bisfenol A com um catalisador amina (adaptado de Inês Coutinho por Inês Celorico com ChemSketch 11.02.); 2. formação do pré-polímero éter diglicídico de Bisfenol A (adaptado de Selwitz, 1992 por Inês Celorico com ChemSketch 11.02.)	5
<b>Figura 1.4.</b> a) pré-polímero éter diglicidC de Bisfenol A hidrogenado; b) catalisador 3:1: i. polioxipropileno triamina; ii. Imidazole (adaptado de Sideridou et al., 2016)	7
<b>Figura 1.5.</b> a) i. pré-polímero éter diglicídico de Bisfenol A; a) ii. Pré-polímero éter diglicídico de butanediol 1,4; b) i. catalisador amina cicloalifática (adaptado de Karayannidou et al., 2016)	8
<b>Figura 1.6.</b> Corantes Orasol®, Museum Services Corporation	9
<b>Figura 1.7.</b> Scorpion (76,2 x 76,2 x 25,4cm), Michael Taylor (2013), Museu do Vidro, Tacoma, Washington. © 2018, Museum of Glass	10
<b>Figura 1.8.</b> Número CAS: 83748-22-5 (adaptado de Hunger, 2003)	10
<b>Figura 2.1.</b> Camadas pictóricas sobre luz e como referência da influência da temperatura por baixo da folha de alumínio, resinas incolores e coloridas na SolarBox	15
<b>Figura 3.1.</b> Espectro $\mu$ -EDXRF do Solvent Yellow 88, Solvent Red 122 e Solvent Black 29 (em cima à esquerda); Espectro Raman das diferentes partículas do Solvent Red 122 (em cima à direita); Solvent Red 122: Imagem no microscópio binocular (em baixo à esquerda); Imagem MO com a técnica de campo claro em modo de transmitância com objetiva de 20x (100 $\mu$ m) e de 50x (50 $\mu$ m) (em baixo à direita)	16
<b>Figura 3.2.</b> Espectro de absorvância UV/VIS das resinas epoxídicas Hxtal NYL-1 e Araldite 2020: 290nm-800nm (à esquerda); 290nm-400nm (à direita)	17
<b>Figura 3.3.</b> Coordenada b* das resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 ao longo do envelhecimento nas 0h, 100h, 200h e 300h de exposição na SolarBox	18
<b>Figura 3.4.</b> Espectros de absorvância UV-Vis das resinas epoxídicas Araldite 2020 (à esquerda) e Hxtal NYL-1 (à direita) ao longo do envelhecimento	19
<b>Figura 3.5.</b> Preparação das resinas coloridas: A – Corante misturado com o pré-polímero da resina; B – corante misturado com o pré-polímero e catalisador da resina em molde de silicone	19
<b>Figura 3.6.</b> Espectro de absorvância UV-Vis da caracterização inicial das resinas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 coloridas: A – com o solvent Yellow 88; B – com o solvent Red 122; C – com o solvent Black 29; D – com o Solvent Red 122 + Solvent Black 29	20
<b>Figura 3.7.</b> Desvio de cor total ( $\Delta E$ ) das resinas coloridas ao longo do envelhecimento na resina Araldite 2020	20
<b>Figura 3.8.</b> Coordenada b* dos corantes ao longo do envelhecimento na resina epoxídica Araldite 2020	21
<b>Figura 3.9.</b> Espectros de absorvância UV/Vis ao longo do envelhecimento: A – Araldite 2020 + Solvent Yellow 88; B - Hxtal NYL-1 + Solvent Yellow 88	22

<b>Figura 3.10.</b> Espectros de absorvância UV/Vis ao longo do envelhecimento: A – Araldite 2020 + Solvent Red 122; B – Hxtal NYL-1 + Solvent Red 122; C – Araldite 2020 + Black RLI 29; D – Hxtal NYL-1 + Solvent Black 29; E – Araldite 2020 + Solvent Red 122 + Solvent Black 29; F- Hxtal NYL-1 + Solvent Red 122 + Solvent Black 29	23
<b>Figura 3.11.</b> Espectros de absorvância UV-Vis antes e após o envelhecimento no Solvent Red 122 no Solvent Black 29: A – Araldite 2020; B – Hxtal NYL-1	24
<b>Figura 3.12</b> Resinas epoxídicas após o envelhecimento com manchas esbranquiçadas: com o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 na resina Araldite 2020 (à esquerda); com o Solvent Black 29 na resina Hxtal NYL-1 (à direita)	24
<b>Figura 3.13.</b> 0,1%, 0,5% e 1% de corante em etanol (p/v) sobre papel de filtro	25
<b>Figura 3.14.</b> Espectro de refletância Vis de 0,1%, 0,5% e 1% de Solvent Yellow 88 em etanol (p/v)	25
<b>Figura 3.15.</b> Gráficos do desvio da cor por colorimetria: A - desvio de cor total ( $\Delta E$ ) dos corantes em diferentes concentrações de corante antes e após o envelhecimento; B - coordenada $b^*$ dos corantes e da mistura (0,5% p/v) ao longo do envelhecimento	26
<b>Figura 3.16.</b> Espectros de refletância de Vis ao longo do envelhecimento: A – Solvent Yellow 88; B – Solvent Red 122; C – Solvent Black 29; D – Solvent Red 122 + Solvent Black 29	27
<b>Figura A.2.1.</b> 1 - sala do Jardim de Inverno do Palácio Nacional da Ajuda com as duas grades com os cachos de várias cores; 2 - pormenor da grade com os cachos e as folhas metálicas; 3 - exemplo de um cacho de bagos verdes; 4 - pormenor da lâmpada no interior da estrutura metálica; 5 - pormenor dos bagos verdes suportados por fio metálico	32
<b>Figura A.2.2.</b> Proposta para a estrutura metálica em forma de cacho com a lâmpada no interior. Da esquerda para a direita: Vista de frente; Vista de cima	33
<b>Figura A.2.3.</b> Da esquerda para a direita: proposta da estrutura completa do cacho de bagos verdes, a lâmpada no interior e os bagos no exterior da estrutura metálica; dimensões de um bago	33
<b>Figura A.2.4.</b> Bagos ovalados de vidro preto arroxado do século XX, bago sem o botão esférico (à esquerda) e bago completo (à direita). Nr. de inv.: 937	34
<b>Figura A.2.5.</b> 1 – preenchimento da cera de dentista com gesso; 2 – modelo de gesso; 3 – molde de silicone preenchido com resina colorida; 4 – modelo de resina colorida	35
<b>Figura A.2.6.</b> Antes da intervenção (à esquerda) e após a intervenção (à direita)	36
<b>Figura A.2.7.</b> 1 - sala da Rainha Grande do Palácio Nacional da Ajuda onde se encontra o serviço de toucador sobre uma cómoda de madeira; 2 - serviço de Toucador do século XIX contendo a caixa de vidro (imagem DGPC); 3 – Garrafa/ serviço de toucador (imagem DGPC) ; 4 – Taça/serviço de toucador; 5 – Taça com pé/serviço de toucador (imagem DGPC)	37
<b>Figura A.2.8.</b> Dimensões da caixa com a tampa e das duas lacunas	38
<b>Figura A.2.9.</b> Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX (vista de frente), Nr. de inv.: 41759	39

<b>Figura A.2.10.</b> Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX (vista de cima), Nr. de inv.: 41759	40
<b>Figura A.2.11.</b> 1- modelo de gesso; 2 – modelo de resina incolor; 3 – modelo de resina colorida	41
<b>Figura A.2.12.</b> Antes da intervenção (em cima) e após a intervenção (em baixo)	42
<b>Figura A.5.1.</b> Medição FORS: sobre base branca aas resinas coloridas de resina (à esquerda); sobre o modelo em folha de acetato às camadas pictóricas sobre papel de filtro (à direita)	45
<b>Figura A.5.2.</b> Medição de Colorimetria: modelo em Kappaline para as resinas coloridas de resina (à esquerda); modelo em folha de acetato para as camadas pictóricas sobre papel de filtro (à direita)	45
<b>Figura A.5.3.</b> Utilização do suporte para a medição do ponto central das resinas coloridas de resina e corante. No equipamento de absorvância de UV-VIS: A- Mapeamentos dos suportes e ilustração do método de medição; B- Suportes de diferentes dimensões	46
<b>Figura A.7.1.</b> Esquema CIELab das resinas incolores ao longo do envelhecimento: A - Araldite 2020; B – Hxtal NYL-1	48
<b>Figura A.7.2.</b> Esquema CIELab das resinas coloridas ao longo do envelhecimento: A – na resina Araldite 2020; B – na resina Hxtal NYL-1	49
<b>Figura A.7.3.</b> Esquema CIELab das camadas pictóricas ao longo do envelhecimento: A - 0,1% (p/v) de corante em etanol; B.- 0,5% (p/v) de corante em etanol	50
<b>Figura A.7.4.</b> Esquema CIELab das camadas pictóricas ao longo do envelhecimento: 1% (p/v) de corante em etanol	51
<b>Figura A.7..5.</b> Esquema CIELab das resinas incolores, resinas coloridas e camadas pictóricas ao longo do envelhecimento	52





## Índice de tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Identificação dos corantes Orasol® selecionados para a caracterização inicial e envelhecimento	12
<b>Tabela 2.2.</b> Identificação das resinas epoxídicas para a caracterização inicial e envelhecimento	13
<b>Tabela 2.3.</b> Métodos para a caracterização inicial e envelhecimento dos corantes, resinas incolores e coloridas	14
<b>Tabela A.1.1.</b> Propriedades de resinas epoxídicas utilizadas em Conservação e Restauro de Vidro (Koob 2003)	31
<b>Tabela A.4.1.</b> Quantidades utilizadas nas 12 camadas pictóricas sobre papel de filtro – corantes selecionados (soluto) e etanol (solvente)	43
<b>Tabela A.6.1.</b> Resinas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1. coloridas com os corantes Orasol® selecionados	47
<b>Tabela A.6.2.</b> Resinas coloridas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 com os corantes Solvent Yellow 88, Solvent Red 122, Solvent Black 29 e Solvent Red 122 + Solvent Black 29 antes e após o envelhecimento	47
<b>Tabela A.8.1.</b> Caracterização inicial dos corantes selecionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 - medição do $L^*$ , $a^*$ e $b^*$	53
<b>Tabela A.8.2.</b> Caracterização inicial dos corantes selecionados sobre papel de filtro em concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% de corante - medição das coordenadas $L^*$ , $a^*$ e $b^*$	53
<b>Tabela A.9.1.</b> Desvios da alteração de cor calculados para as coordenadas CIELab ( $L$ , $a$ e $b$ ) e desvio total ( $\Delta E$ ) durante o envelhecimento acelerado às resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1	54
<b>Tabela A.9.2.</b> Caracterização inicial (0h) e final (300h) dos corantes selecionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1- medição do $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ e $\Delta L$ , $\Delta a$ e $\Delta b$	54
<b>Tabela A.9.3.</b> Caracterização inicial dos corantes selecionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 -medição do $\Delta L$ , $\Delta a$ , $\Delta b$ e $\Delta E$ entre as resinas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1	55
<b>Tabela A.9.4.</b> Desvios de cor das resinas coloridas ao longo do envelhecimento	56
<b>Tabela A.9.5.</b> Caracterização inicial dos corantes selecionados sobre papel de filtro com solvente etanol com as concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% - medição do $\Delta E$ entre as concentrações diferentes de corante	57
<b>Tabela A.9.6.</b> Desvio total de cor dos corantes Orasol® ao longo do envelhecimento das referências no escuro com as referências com folha de alumínio dentro da SolarBox	57
<b>Tabela A.9.7.</b> Desvios de cor dos corantes selecionados sobre papel em diferentes concentrações (0,1%, 0,5% e 1%) ao longo do envelhecimento	58



## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

<b>BASF</b>	Empresa química alemã
<b>CSC</b>	Ciba Specialty Chemicals
<b>MSC</b>	Museum Services Corporation
<b>UV</b>	Ultra-violeta
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta e visível
<b>nm</b>	Nanómetros
<b><math>\Delta E^*</math></b>	Desvio total da cor
<b><math>\Delta L^*</math></b>	Desvio da luminosidade, coordenada colorimétrica $L^*$
<b><math>\Delta a^*</math></b>	Desvio da coordenada colorimétrica $a^*$
<b><math>\Delta b^*</math></b>	Desvio da coordenada colorimétrica $b^*$
<b>DGEBA</b>	Éter diglicidílico de bisfenol A
<b>DGEBOH</b>	Éter diglicidílico de butanodiol 1,4
<b><math>\mu</math>-EDXRF</b>	Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b><math>\mu</math>-Raman</b>	Microscopia Raman

## Introdução

Uma das patologias mais comuns em peças de vidro é a falta de material que origina lacunas nas mesmas (Figura 1.1.). Em conservação e restauro de cerâmica e vidro quando um objeto possui uma lacuna utiliza-se um material de preenchimento com o objetivo



**Figura 1.1** Arremessador com animais e pássaros, Irão, 975-1025 d.C.?, emprestado por Staatliche Museen zu. © 2002 - Corning Museum of Glass.

principal de manter a sua estabilidade estrutural. Por motivos estéticos e de interpretação, o material de preenchimento pode ainda ser colorido para equivaler a tonalidade ou completar a representação ilustrativa que constitui o objeto, neste contexto, chama-se uma intervenção de reintegração cromática. Sendo assim, são utilizados dois materiais distintos, o material de preenchimento e o material para dar cor ao preenchimento. Para selecionar os materiais utilizados na reintegração cromática, deve-se ter em consideração se o vidro é arqueológico ou histórico. O vidro arqueológico não pode suportar materiais de restauro muito fortes devido à sua

fragilidade causada por mudanças climáticas e manipulação indevida. Por outro lado, o vidro histórico não-arqueológico encontra-se em melhores condições de preservação e pode suportar melhor os materiais de restauro, neste caso deve ser também tido em conta o aspecto visual, pois o restauro é mais perceptível.

### 1.1. Materiais para a reintegração cromática de cerâmica e vidro

Na conservação e restauro de vidro, o material de preenchimento deve obedecer a alguns critérios: ser capaz de verter em molde; ser transparente e incolor; contrair minimamente durante a cura e ter baixa toxicidade [2].

Em conservação e restauro de vidro e também de cerâmica têm vindo a ser utilizadas as seguintes resinas sintéticas transparentes como material de preenchimento: resinas acrílicas, resinas de poliéster e resinas epoxídicas, que ao serem transparentes e incolores permitem a sua utilização em vidros transparentes e semi-transparentes e ainda podem ser coloridas tanto para objetos de cerâmica como de vidro [1; 3] Atualmente as resinas epoxídicas são as mais utilizadas para a conservação e restauro de vidro [3].

Para selecionar o material que dá cor ao preenchimento deve ter-se em consideração as propriedades dos corantes e pigmentos consoante as propriedades requeridas para o material da reintegração cromática equivalente ao substrato da peça. Em conservação e restauro de vidro deve ser considerada a tonalidade e a transparência e obtê-las não é uma tarefa fácil. Para se obter a transparência do vidro devem ser utilizados corantes em vez de pigmentos, uma vez que os corantes são sempre mais solúveis num ou mais componentes da mistura (eg. resina epoxídica; etanol) enquanto os pigmentos são insolúveis nestes componentes, portanto com os corantes as partículas tornam-se invisíveis a olho nu obtendo-se a transparência enquanto com pigmentos se torna muito difícil de se obterem níveis elevados de transparência [4-7]. Em conservação e restauro de cerâmica opta-se geralmente por pigmentos em vez de corantes, por não serem tão intensos, terem menos tendência a mancharem o corpo cerâmico e terem mais resistência à luz (Tennent, 1979).

Os corantes naturais foram os únicos a ser utilizados até o século XIX, sendo substituídos mais tarde pelos corantes sintéticos por estes serem mais fáceis de utilizar e terem boa resistência à luz [8]. Os corantes sintéticos começaram a ser produzidos a partir de 1857, alguns são derivados de ingredientes naturais, mas o produto final não é encontrado na natureza [9]. É preciso ter em atenção que o branco é a única cor que não é obtida em corantes sintéticos, sendo preciso recorrer a pigmentos como o dióxido de titânio [6].

## 1.2. Casos de estudo

Este trabalho contém dois casos de estudo (Figura 1.2.), duas peças de vidro com lacunas que precisam de uma intervenção de âmbito estrutural e leitura da peça, utilizando um material de preenchimento colorido: na falta de material de um bago preto arroxado e em duas lacunas pequenas de uma caixa incolor decorada a amarelo (Anexo 2).



**Figura 1.2.** Bagos de uva de vidro, Lisboa, 1895 - 1904, Nr. de inv.: 937 (à esquerda); Caixa com elementos decorativos, Bohemia, 1862 - 1889, Nr. de inv.: 41759 (à direita). Ambas as peças pertencem ao conjunto de vidros do Palácio Nacional da Ajuda.

### *Bago de uva ovalado de vidro preto arroxeadado do século XX*

O bago de uva pertence a um dos cachos de uvas de vidro produzidos na Fábrica da Marinha Grande em 1895 d.C. – 1904 d.C. nas cores amarela, azul, preta arroxeadada e verde e que se encontram atualmente expostos na sala do Jardim de Inverno do Palácio Nacional da Ajuda, suspensos numa grade por fio metálico (Anexo 2) [35]. Cada cacho de uvas é formado por vários bagos em vidro da mesma cor, seguros por uma estrutura metálica com a forma do cacho. Cada estrutura está fixada a uma das duas grades verticais junto às janelas da Sala do Jardim de Inverno. As estruturas fixam os bagos no exterior, presos por um fio metálico e suportam uma lâmpada no interior. Vários destes bagos perderam o botão esférico por onde estavam presos com o fio metálico, o que os impede de prender à estrutura metálica sendo por isso necessária a intervenção. A partir de um bago completo, é possível efetuar-se um molde do botão esférico e assim completar os outros bagos. A resina epoxídica utilizada tanto como adesivo ou como material de preenchimento, é extremamente forte, o que deverá assegurar o apoio dos bagos sobre o fio metálico à estrutura metálica interligada às grades verticais.

### *Caixa em vidro de um serviço de toucador do século XIX*

A caixa em vidro pertence a um serviço de toucador fabricado na República Checa de 1862 d.C. – 1889 d.C., atualmente exposto na Sala da Rainha no Palácio Nacional da Ajuda (com número de inventário 41759). Este serviço de toucador é constituído por um jarro, duas taças, três garrafas, uma taça com pé, um copo, cinco caixas e duas palmatórias. As peças são constituídas por vidro incolor com uma camada de vidro amarelo no exterior (possivelmente amarelo de prata). Todas as peças do serviço são decoradas com motivos vegetalistas e zoomórficos que foram gravados sobre a camada de vidro amarelo, tendo este sido retirado das zonas onde os desenhos surgem [36] (Anexo 2). O fundo da caixa é decorado com parras e gavinhas, as laterais são decoradas com animais como o cão, o veado o coelho e aves num fundo de árvores, arbustos e ainda pequenas cancelas. A tampa tem representado o veado e aves, árvores, arbustos e uma pequena cancela [36]. A tampa da caixa apresenta duas pequenas lacunas em duas das quatro extremidades. A falta de material da peça cria a instabilidade no encaixe da tampa à caixa e pode criar mais fissuras e posteriores fraturas pelo que se torna necessário intervir. A resina epoxídica colorida a amarelo com corantes Orasol® é uma boa alternativa, pois tem um índice de refração semelhante ao do vidro, o que torna a união de fragmentos invisível.

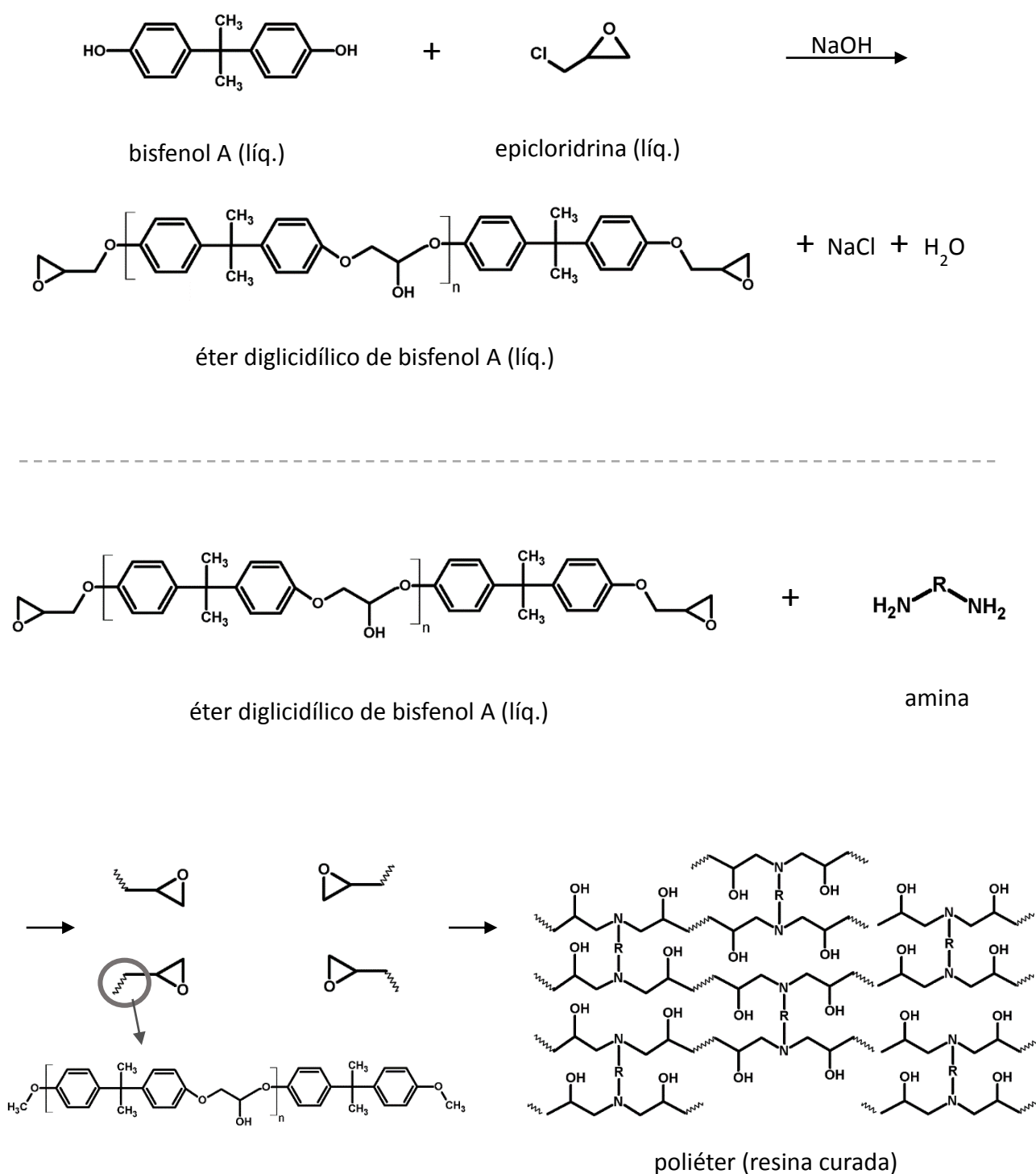
### 1.3. Materiais selecionados

Para a intervenção das peças foi selecionada a resina epoxidica por ser uma resina que tem um índice de refração semelhante ao do vidro, oferecendo visualmente uma maior imperceptibilidade do tratamento. Foram selecionadas as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 que têm vindo a ser mais utilizadas devido à sua estabilidade ao longo do tempo. E para as colorir foram escolhidos os corantes Orasol® que dispersam na resina epoxidica, são utilizados em intervenções de conservação e restauro de vidro e foram recomendados para uso com resina epoxídica pelo Museum Services Corporation, uma companhia que vende produtos para a conservação e restauro de diversos materiais.

Foram selecionados três corantes consoante as cores dos casos de estudo, um preto-azulado e um vermelho para fazer a mistura roxa-escura do bago de uva, porque os corantes Orasol® não possuem a gama de cor roxa à venda. E para a caixa de vidro incolor revestida com uma camada de amarelo de prata foi selecionado de entre os três corantes Orasol® amarelos, o mais idêntico, após a realização de testes de cor por observação visual.

#### 1.3.1. Resinas epoxídicas

Existem várias empresas que produzem resinas epoxídicas como por exemplo a Araldite, a Tra-cast®, a Tra-Bond®, a UHU®, a Ablebond® e a Devcon® [10; 11]. Desde 1979 têm sido realizados ensaios de envelhecimento natural e acelerado às resinas epoxídicas com o objectivo de se perceber o seu comportamento ao longo do tempo e estudar a sua durabilidade enquanto material utilizado em ações de conservação e restauro [2; 4; 10-15]. De entre as suas várias formulações, estas são sempre constituídas por dois componentes: um pré-polímero e um catalisador [16]. Quando o catalisador se junta ao pré-polímero dá-se o processo de cura da resina, ou seja, a sua polimerização. As resinas quando curadas são poliéteres termoendurecíveis complexos de estrutura tridimensional [2]. O pré-polímero é caracterizado pelo anel oxirano que geralmente é apresentado num éter diglicidílico de bisfenol A formado pela condensação do bisfenol A com a epicloridrina em meio de hidróxido de sódio [16]. O pré-polímero pode tornar-se numa cadeia linear longa, ao juntar-se a mais moléculas de bisfenol A e de epicloridrina, formando compostos como “bis-epoxide”, “bis-phenol” e/ou “monophenol-monoepoxide” [17]. Para a cura, o pré-polímero reage com o catalisador (geralmente uma amina ou amida) através de grupos de hidrogénio reativos originando um grupo hidroxilo e a abertura do anel oxirano, transformando-se num polímero reticulado tridimensional extenso (Figura 1.3.).



**Figura 1.3.** 1. processo de polimerização do pré-polímero éter diglicidílico de bisfenol A com um catalisador amina (adaptado de Inês Coutinho por Inês Celorico com ChemSketch 11.02.); 2. formação do pré-polímero éter diglicidílico de Bisfenol A (adaptado de Selwitz, 1992 por Inês Celorico com ChemSketch 11.02.).



Após a cura, a mistura passa de fluída a rígida e quanto mais polimerização ocorrer, mais rígida a resina se torna.

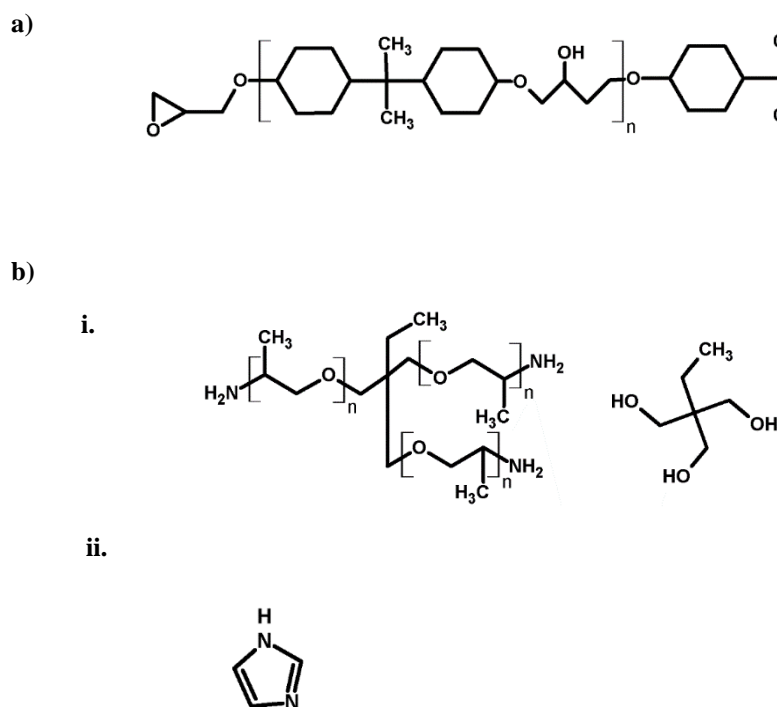
De entre as suas qualidades, as resinas epoxídicas são escolhidas pela sua transparência, cura a temperatura ambiente, mínima contração durante a cura (segundo Selwitz, com um máximo de 5% de contração), não necessitam de pressão para aderir e não libertam compostos voláteis prejudiciais após a cura [10;16]. Em termos de reversibilidade, as resinas epoxídicas amolecem em diclorometano, também conhecido como cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) que, quando necessário, é utilizado para a remoção desta resina em intervenções anteriores [6].

De entre as suas desvantagens estas são dispendiosas, muito fortes para o vidro (segundo Fernandes (1999), o módulo de Young do vidro é de 50MPa e segundo Coutinho (2008), o módulo de Young das resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 é muito superior  $\approx 190\text{-}904\text{MPa}$ ), amarelecem e são muito difíceis de remover [2; 3]. A qualidade da transparência provém da semelhança do índice de refração da resina epoxídica com o índice de refração do vidro. Como existem várias resinas epoxídicas com diferentes índices de refração (entre 1,52 e 1,58) é possível imitar a transparência de vidros com composições diferentes (Anexo 1). Relativamente à força das resinas epoxídicas, esta pode dever-se ao facto de que quando curadas as resinas apresentarem nitrogénio e oxigénio intramolecular. O mecanismo de adesão mais comum das resinas epoxídicas é a partilha de eletrões entre a resina e o substrato por ligação covalente dativa/semi-polar/covalente/coordenada [16].

Estas resinas tendem a amarelecer com o tempo, sendo que as causas de degradação podem estar ligadas a vários fatores como o catalisador e os aditivos [10; 19; 20]. Coutinho et al., estudou em 2008 o mecanismo de foto-degradação destas resinas, este é irregular com o tempo, iniciando-se com a reticulação formando ligações duplas na sua estrutura química e o amarelecimento da resina, depois começa com a cisão de cadeias resultando na quebra de ligações e tornando a resina quebradiça [2].

### Hxtal NYL-1

A resina epoxídica mais estudada nos últimos anos no ramo da Conservação e Restauro, foi a resina Hxtal NYL-1, pois esta resina é completamente transparente, foi desenvolvida especialmente para a indústria da conservação e restauro, é mais resistente ao amarelecimento comparando com outras resinas epoxídicas, tem uma baixa viscosidade, tempo de cura de 7 dias à temperatura ambiente (24°C) e índice de refração semelhante ao do vidro, aproximadamente de 1,5 [2; 11; 20-24]. A Hxtal NYL-1 foi fabricada especificamente para o ramo da conservação e restauro por Herbert Hillary em 1983 [12]. É composta por um pré polímero de éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado e por um catalisador polioxipropileno triamina com imidazole (Figura 1.4.), a temperatura de cura recomendada é aos 25°C [5] e foi recentemente proposto o seu mecanismo de cura e de degradação recomendada por Sideridou *et al.* (2016) [11; 12; 2; 21-24]. O mecanismo de cura e degradação da Hxtal NYL-1 foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (FTIR) [12]. Em relação a um sistema de resina epoxídica Hxtal NYL-1 com colorantes é apenas conhecido um estudo com os pigmentos “Phtalocyanine blue”, “keyplast blue BGP” e “Key oxanine violet” da marca Keystone em que ocorreu o desvanecimento da cor [25].



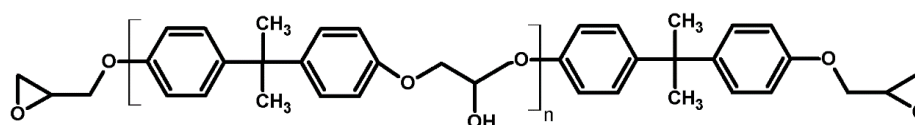
**Figura 1.4.** a) pré-polímero éter diglicidílico de Bisfenol A hidrogenado; b) catalisador 3:1: i. polioxipropileno triamina; ii. Imidazole (adaptado de Sideridou et al., 2016).

*Araldite 2020 (XW 396/XW 397)*<sup>1</sup>

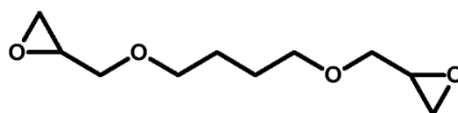
Araldite é uma marca comercial registrada pela Ciba-Geigy, atualmente adquirida pela Huntsman Advanced Materials [26]. A resina epoxídica Araldite 2020 é um adesivo transparente designado especificamente para aderir vidro, também de baixa viscosidade e tem um tempo de cura de 16h a 40°C [3; 25] e índice de refração semelhante ao do vidro. É constituída por um pré-polímero de éter diglicidílico de bisfenol A e pelo éter diglicidílico de butanodiol 1,4 e por um catalisador de amina cicloalifática (Figura 1.5.), sendo que ainda não foi proposto nenhum mecanismo de cura ou degradação para a Araldite 2020 [26].

a)

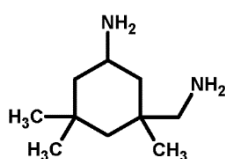
i.



ii.



b)



**Figura 1.5.** a) i. pré-polímero éter diglicidílico de Bisfenol A; a) ii. Pré-polímero éter diglicidílico de butanediol 1,4; b) i. catalisador amina cicloalifática (adaptado de Karayannidou et al., 2016).

<sup>1</sup> Outro nome comercial utilizado para a identificação da Araldite 2020

### 1.3.2 Corantes sintéticos Orasol® Ciba-Geigy

Estes corantes pertenceram originalmente à Ciba-Geigy, fundada em 1970 pela Ciba, produtora de tinturas a partir de 1859 e a Geigy, produtora de químicos e tinturas desde meados do século XVIII [27; 28]. Em 1996, a empresa uniu-se à Sandoz, uma empresa farmacêutica, e formou a Novartis e a Ciba Specialty Chemicals. Em 2001, a Ciba Specialty Chemicals partilhou um estudo dos corantes sintéticos Orasol® com as suas propriedades, solubilidade, meios em que podem ser utilizados, composição química, desvanecimento, entre outros. Em 2005, a Conservator's Emporium, a empresa de Conservação e Restauro que vendia estes corantes foi adquirida pelo Museum Services Corporation. Em 2008/9, a Ciba acordou em 3,4 bilhões como oferta pública de aquisição para a BASF [27; 28]. Os corantes sintéticos ORASOL® são corantes organo metálicos que cobrem a gama de cores do espectro visível (Figura 1.6.). Qualquer corante comercial passa por uma longa tipologia de identificação, uma nomenclatura em parte descrita por Hunger em 2003, em que cada corante pode ser identificado por vários nomes comerciais relativos a cada empresa e por dois Color Index® (C.I.)<sup>2</sup>: o Color Index® Generic Name (CIGN) que é o nome único identificativo que descreve o produto comercial pela sua classe reconhecida, tonalidade e número de série (eg. C.I. Solvent Violet 8) e o Color Index® Constitution Number (CICN), o número



**Figura 1.6.** Corantes Orasol®, Museum Services Corporation.

único identificativo (eg. C. I. 42535:1). E são também classificados pelo número CAS (Chemical Abstracts Service), um número de 8 dígitos (eg. 52080-58-7) [32]. Os corantes Orasol® são identificados por vários nomes comerciais, entre eles, um relativo à empresa que vende os corantes – o Museum Services Corporation, como consta nas fichas de segurança fornecidas pela empresa e outro relativo à empresa que produz estes corantes – a BASF, como descrito nas fichas técnicas fornecidas pela empresa. Estes corantes são vendidos pelas empresas Museum Services Corporation, Conservation Support Systems e Kremer Pigments. Têm vindo a ser aplicados em diferentes áreas de Conservação e

<sup>2</sup> Base de dados e sistema de classificação on-line para todos os corantes e pigmentos disponíveis no passado e atualmente publicada inicialmente em 1924 pela Society of Dyers and Colourists (SDC) e a American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) Tem vindo a ser utilizada por fornecedores e produtores de colorantes, pintura, plásticos, tinta de impressão, cosméticos e ainda livrarias, instituições académicas, museus, galerias de arte e qualquer profissional interessado em corantes e pigmentos (SDC).

Restauros tais como a taxidermia [29], os têxteis [30] e o vidro [31; 32] e utilizados por artistas contemporâneos como o Michael Taylor que os utiliza para colorir resina epoxídica (Figura 1.7.). Estes corantes foram aplicados com solvente etanol ou em meio de goma-laca ou de resina epoxídica. O laboratório BASF, produtor atual dos corantes Orasol® informa ainda sobre a utilização noutros sectores como em revestimentos (de móveis, acabamentos transparentes e acabamentos com efeitos), em tintas de impressão (de gravura, flexografia) e em indústrias especializadas (de material de escritório e combinados com pigmentos com efeito).

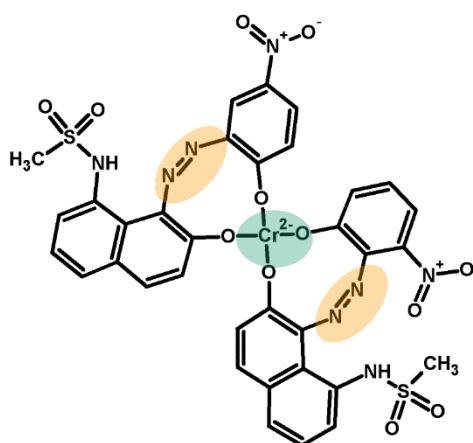


**Figura 1.7.** Scorpion (76,2 x 76,2 x 25,4cm), Michael Taylor (2013), Museu do Vidro, Tacoma, Washington. © 2018, Museum of Glass.

Os corantes Orasol® Ciba-Geigy são compostos organo-metálicos pertencentes às classes químicas azo, catiónica, ftalocianina e antraquinona [33]. Estes corantes são caracterizados como “solvent dyes”, o que significa que são solúveis em solventes orgânicos entre os quais a cetona, o álcool e o éter. São ainda pouco solúveis em hidrocarbonetos e insolúveis em água [33; 34]. Os corantes em pó são muito intensos, sendo que uma pequena quantidade de corante tem um poder colorante muito forte [6]. A estabilidade dos corantes à luz pode estar ligada ao peso molecular e à sua geometria da molécula [32].

*Corantes selecionados (Solvent Yellow 2GLN; Solvent Red 122; Solvent Black 29)*

Os corantes selecionados para os casos de estudo são complexos de crómio 1:2 da classe cromófora azo, dois ligandos por unidade metálica. O cromóforo azo é caracterizado por um grupo nitrilo ligado a duas moléculas, sendo pelo menos uma aromática. É criado pela dissociação de uma amina primária aromática com ácido nitroso, formando um sal diazónio após tautomerização, protonação e eliminação de uma molécula de água. Depois o sal diazónio é adicionado com um nucleófilo [32]. Não existindo a estrutura química definida para estes corantes, tem-se como exemplo



**Figura 1.8.** Número CAS: 83748-22-5 (adaptado de Hunger, 2003).

um corante com estas propriedades na figura 1.8. A molécula emite cor no visível com a deslocalização de elétrons por meio mesomérico negativo, através do grupo nitrilo. Com o aumento da deslocalização de elétrons, a energia diminui e o comprimento de onda aumenta, passando a emitir cor do amarelo, para o vermelho e de seguida para o azul. A deslocalização de elétrons aumenta com a adição de auxocromóforos (nitrilo, carbonilo, azo) e cromóforos (geralmente no extremo oposto da molécula: amina, hidroxilo). Estes corantes têm uma grande afinidade pela fibra através de ligações de Van der Waals devido à polaridade e tamanho da molécula e também por ligações iónicas. A degradação do corante à luz é geralmente devida à absorção de luz por parte do cromóforo [32].

### 1.3.3. Ensaio de envelhecimento realizados anteriormente

Têm sido realizados estudos a alguns destes materiais. Às resinas epoxídicas existem vários estudos, foi proposto o mecanismo de cura da Araldite 2020 (Karayannidou et al., 2006), o envelhecimento à resina Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 (Coutinho et al., 2008), a proposta de catiões metálicos de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) agirem como inibidores do mecanismo de degradação da resina epoxídica, na formação dos radicais da reticulação e/ou da cisão de cadeias (Ablum et al., 2015) e o mecanismo de cura e degradação da Hxtal NYL-1 (Sideridou et al., 2016).

No que diz respeito aos corantes Orasol® é conhecido um estudo da alteração de cor à luz através da escala ISO Blue Wool aos corantes tingidos em lã e pele (Nunan et al., 2012).

Em relação às resinas epoxídicas coloridas com corantes Orasol® é conhecido o estudo da alteração de cor da resina epoxídica Hxtal NYL-1 colorida com pigmentos quando submetida ao envelhecimento acelerado por temperatura elevada e luz. As amostras com diferentes pigmentos adicionados às resinas mostraram que alguns pigmentos alteram de cor mais rapidamente com a indução de luz e outros com a indução de temperatura elevada [21]. É também conhecido o estudo da alteração de cor de um envelhecimento acelerado a alguns dos corantes na resina Araldite 2020 por observação visual, a cor de alguns corantes dispersa e a de outros não demonstram alteração de cor, as misturas de corantes Orasol® Red 2B com o Red BL e Yellow 2GLN com o Yellow 2RLN não alteraram de cor após o envelhecimento artificial à luz UV (Burk & Bonne, 2001). É mencionado na literatura que a alteração de cor pode ser acelerada através do catalisador da resina, que já alterou a cor azul do corante Orasol® Blue GN para a cor azul esverdeado (Koob, 2003).

Concluindo assim que não existem estudos da caracterização dos corantes selecionados e do seu envelhecimento em resina epoxídica, este trabalho consiste na caracterização dos

três corantes Orasol selecionados e na caracterização do envelhecimento nas resinas epoxídicas.

#### 1.4. Objetivos

A estabilidade dos materiais à luz deve ser estudada antes de serem utilizados num restauro, uma vez que a luz apesar de nos permitir ver a peça representa ao mesmo tempo um agente de degradação, assim é fundamental que seja realizado um estudo do desvanecimento dos corantes e das resinas, assim como a sua estabilidade à luz. Feller (1994) propõe que um tratamento com materiais com excelente estabilidade fotoquímica deva durar 100 anos enquanto materiais instáveis duram menos de 20 anos. Apesar dos corantes Orasol® estarem presentes no mercado e serem usados com resina epoxídica em intervenções de conservação e restauro, a sua estabilidade à luz ainda não foi estudada, sendo importante entender a sua durabilidade e processo de degradação.

Este trabalho tem como objectivo o estudo da alteração da cor dos materiais utilizados na intervenção dos casos de estudo, duas resinas epoxídicas coloridas com os corantes Orasol® selecionados, quando submetidos à luz artificial. Por fim será selecionada a resina epoxídica colorida mais estável para o preenchimento das lacunas estruturais das duas peças de vidro. Este estudo tem como público-alvo qualquer conservador-restaurador interessado em utilizar resinas epoxídicas coloridas com corantes Orasol® como material de preenchimento com cor, ou apenas reintegração cromática. Será também um estudo útil a qualquer investigador de outro ramo industrial interessado em experimentar estes corantes Orasol® com resinas epoxídicas para outros fins.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Resinas epoxídicas e corantes Orasol®

Neste trabalho os corantes serão identificados pelo Color Index® Generic Name e as resinas epoxídicas pelos nomes comerciais (Tabela 2.1 e 2.2.).

**Tabela 2.1.** Identificação dos corantes Orasol® selecionados para a caracterização inicial e envelhecimento.

Nome comercial (MSC)	Nome comercial (BASF)	Color Index® Generic Name	Número CAS	Classe química
Black RLI	Orasol® Black X45	Solvent Black 29	61901-87-9	1:2 complexo de Crómio
Red BL	Orasol® Red 335/395?	Solvent Red 122	12227-55-3	1:2 complexo de Crómio

Yellow 2GLN	Orasol® Yellow 152	Solvent Yellow 88	61931-55-3	1:2 complexo de Crômio
-------------	--------------------	-------------------	------------	------------------------

**Tabela 2.2.** Identificação das resinas epoxídicas para a caracterização inicial e envelhecimento.

Nome	Pré-polímero	Número CAS	Catalisador	Número CAS	Aditivos	Número CAS	Pré-polímero/ Catalisador %wt/wt
<b>Araldite® 2020</b>	.Éter diglicidílico de bisfenol A	25068-38-6	.Amina ciclo alifática	2855-13-2	_____	_____	≈3,1:0,9
	.Éter diglicidílico de butanodiol 1,4	2425-79-8					
<b>Hxtal® NYL-1</b>	.Éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado	30583-72-3	.Polioxipropileno triamina	39423-51- 3	.Imidazole	288-32-4	3:1

Os corantes em estudo englobam os três corantes (Solvent Yellow 88, Solvent Red 122 e Solvent Black 29) e a mistura roxa (Solvent Red 122 + Solvent Black 29), resultando num total de quatro cores avaliadas. Para a cor amarela selecionou-se o Solvent Yellow 88 e para a cor roxa selecionaram-se o preto azulado Solvent Black 29 e o vermelho Solvent Red 122.

Os corantes foram caracterizados inicialmente numa abordagem multianalítica pois não existe nenhuma documentação sobre a sua caracterização. Foi realizada através do microscópio ótico para identificar a sua cristalinidade, por  $\mu$ -EDXRF para confirmar o seu elemento metálico e identificar outros possíveis elementos como impurezas e por espectroscopia Raman para identificar a impressão digital do corante e a classe cromófora. Foi realizado o envelhecimento a resinas incolores e coloridas para caracterizar a alteração de cor num sistema de resina colorida e confirmar a da resina sem corante, foram caracterizadas por espectroscopia de absorvância UV-Vis em modo de transmitância para observar a alteração de cor das resinas incolores na zona UV e das resinas coloridas na zona do visível e por espectroscopia de reflectância Vis para caracterizar melhor a alteração de cor das resinas coloridas. Para entender a alteração de cor dos corantes isolados das resinas e a influência em diferentes concentrações de corante foi realizado o envelhecimento dos corantes em camadas pictóricas sobre papel de filtro, caracterizados por espectroscopia de reflectância Vis. A colorimetria no espaço de cor CIELAB 1976 foi utilizada como técnica complementar para as resinas incolores e coloridas e para as camadas pictóricas (Tabela 2.3.).



**Tabela 2.3.** Métodos para a caracterização inicial e envelhecimento dos corantes, resinas incolores e coloridas.

	Amostras	$\mu$ -EDXRF	MO	$\mu$ -Raman	Colorimetria	Espectroscopia de refletância	Espectroscopia de absorvância
CARACT. INICIAL	Corantes (Pó)	•	•	•			
ENVELHECIMENTO	Corantes (camadas pictóricas)				•	•	
	Resinas epoxídicas				•	•	•
	Resinas coloridas				•	•	•

Para as resinas incolores e coloridas foram realizadas pastilhas através de um molde de silicone. Para o envelhecimento foi realizada uma pastilha incolor para cada resina epoxídica, totalizando duas resinas incolores, ficando amostras em duplicado no escuro. No envelhecimento das resinas coloridas, foi produzida uma pastilha para cada resina com cada corante selecionado: com o Solvent Yellow 88, com o Solvent Red 122, com o Solvent Black 29 e com o Solvent Red 122 + Solvent Black 29, totalizando 8 pastilhas coloridas, ficando amostras em duplicado como referência no escuro. As proporções de resina e corante utilizadas encontram-se no anexo 4.

Foi feito também o envelhecimento às camadas pictóricas sobre o papel de filtro a partir de uma solução mãe de 0,5mL com 3 concentrações diferentes de corante (1%, 0,5% e 0,1% p/v) dissolvido em etanol. Foram feitas 3 camadas pictóricas para cada corante consoante as 3 concentrações: para o Solvent Yellow 88, para o Solvent Red 122, para o Solvent Black 29 e para o Solvent Red 122 + Solvent Black 29, totalizando 12 camadas pictóricas, com amostras em duplicado de referência no escuro.

## 2.2. Envelhecimento acelerado na SolarBox

A caracterização da resistência à luz para os corantes e resinas incolores e coloridas foi feita às 100h, 200h e 300h. As condições de análise encontram-se no anexo 5.

O envelhecimento acelerado foi realizado numa câmara solar CO.FO.ME.GRA 3000® com uma lâmpada de Xénon com irradiação constante de  $800\text{W/m}^2$  e com um filtro UV de 300nm. A câmara de envelhecimento teve um black body de  $24^\circ\text{C}$  e 40% de humidade relativa. Foram realizados três ciclos de envelhecimento, de 100h, 200h e 300h, testados [2]. O envelhecimento teve uma exposição radiante no primeiro ciclo de  $287\text{ MJ/m}^2$  correspondendo a tempos aproximados de 6 anos, de  $498\text{ MJ/m}^2$  no segundo ciclo correspondendo a 10 anos, 5 meses e 16 dias e por fim  $994\text{ MJ/m}^2$  no terceiro ciclo correspondendo a 20 anos, 9 meses e 17 dias, respetivamente segundo Feller (1994) (Anexo 3). Foram envelhecidas as 2 resinas incolores, as 8 resinas coloridas e as 12 camadas pictóricas (Figura 2.1.).

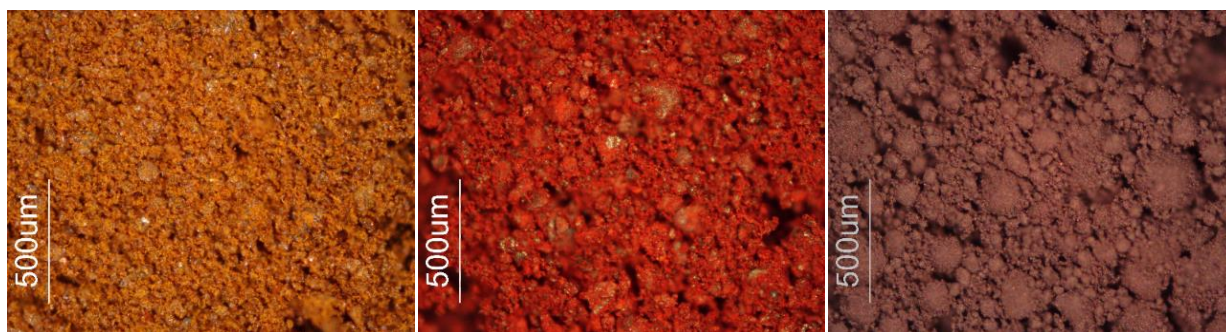
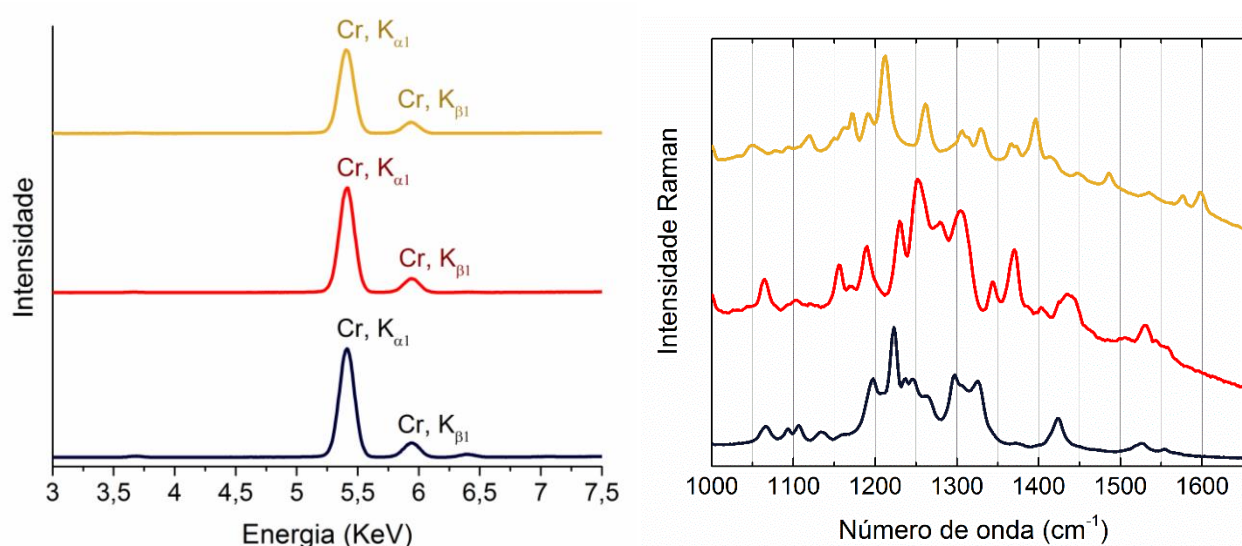


**Figura 2.1.** Camadas pictóricas sobre luz e como referência da influência da temperatura por baixo da folha de alumínio, resinas incolores e coloridas na SolarBox.

### 3. Apresentação e Discussão de Resultados

#### 3.1. Caracterização inicial aos corantes Orasol®

Na caracterização inicial aos corantes por  $\mu$ -EDXRF confirmou-se que são compostos por metais de transição de crômio, confirma-se assim a presença destes elementos na sua composição química como disposto nas suas fichas técnicas Colors&Effects fornecidas pela BASF, não foram encontrados outros elementos, impurezas. Foi realizada uma breve observação por MO à cristalinidade dos corantes selecionados. Por espectroscopia Raman identificou-se que se localizam na zona de vibração da molécula cromófora azo situada entre os  $1580$  e  $1400\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.1.).



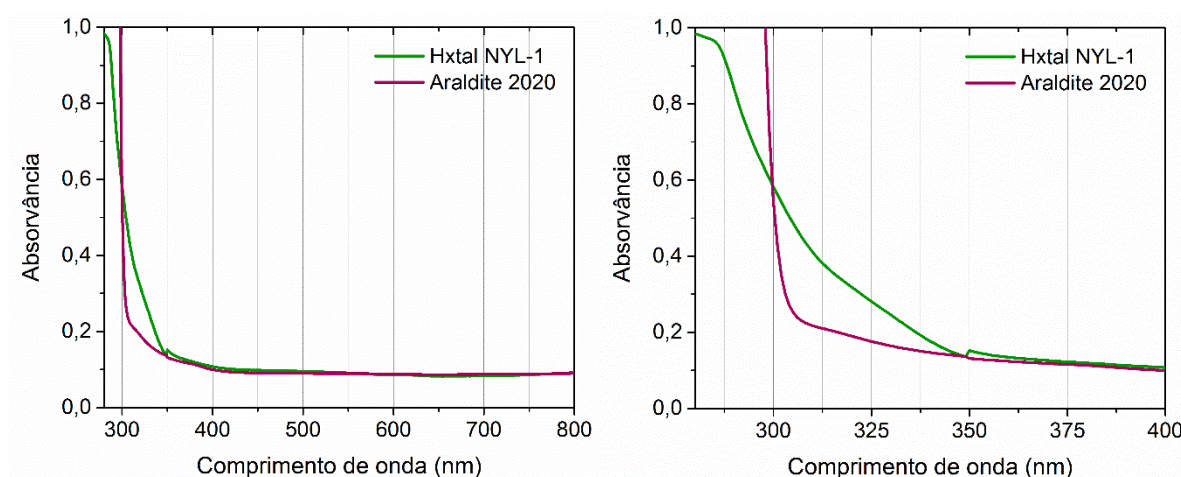
**Figura 3.1.** Espectro  $\mu$ -EDXRF do Solvent Yellow 88, Solvent Red 122 e Solvent Black 29 (em cima à esquerda); Espectro Raman das diferentes partículas do Solvent Red 122 (em cima à direita); Solvent Red 122: Imagem no microscópio binocular (em baixo à esquerda); Imagem MO com a técnica de campo claro em modo de transmitância com objetiva de 20x ( $100\mu\text{m}$ ) e de 50x ( $50\mu\text{m}$ ) (em baixo à direita).

### 3.2. Envelhecimento acelerado

O envelhecimento acelerado aos corantes foi muito importante para determinar que continuam em bom estado de conservação nos casos de estudo, não estando a causar impacto nem no objeto nem na resina alterando a sua cor. Este estudo vai contribuir para prever aproximadamente o tempo de duração em anos dos preenchimentos e prever a data para fazer o tratamento. Foram observados dois processos de degradação: o amarelecimento da resina e a perda de cor dos corantes isolados ao longo do envelhecimento. A discussão da alteração da cor das resinas e dos corantes começou pela observação visual (Anexo 6), gráficos CIE76 (Anexo 7), pelas coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  na caracterização inicial (Anexo 8), o cálculo do desvio total da cor ( $\Delta E^*$ ) e do desvio das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  (Anexo 9) e os espectros de refletância e absorvância UV-Vis. O desvio total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi calculado através da equação CIE76 (Anexo 5) é notável para o olho humano quando superior a 2 [37].

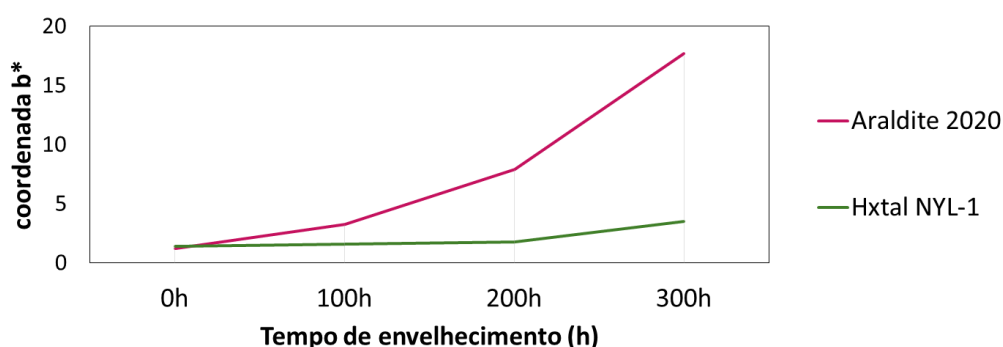
#### 3.2.1. Resinas epoxídicas incolores

Na caracterização inicial, as resinas epoxídicas são visualmente transparentes, mas são diferenciadas no espectro de absorvância UV-Vis pela absorção na região UV (Figura 3.2.), sendo que a resina epoxídica Hxtal NYL-1 é diferenciada da Araldite 2020 banda larga de absorvância entre os 300 e 350nm. Dos 350 aos 800nm não foram detetadas bandas de absorvância, portanto é possível colorir estas resinas incolores com corantes e obter uma determinada cor no preenchimento de lacunas.



**Figura 3.2.** Espectro de absorvância UV/VIS das resinas epoxídicas Hxtal NYL-1 e Araldite 2020: 290nm-800nm (à esquerda); 290nm-400nm (à direita).

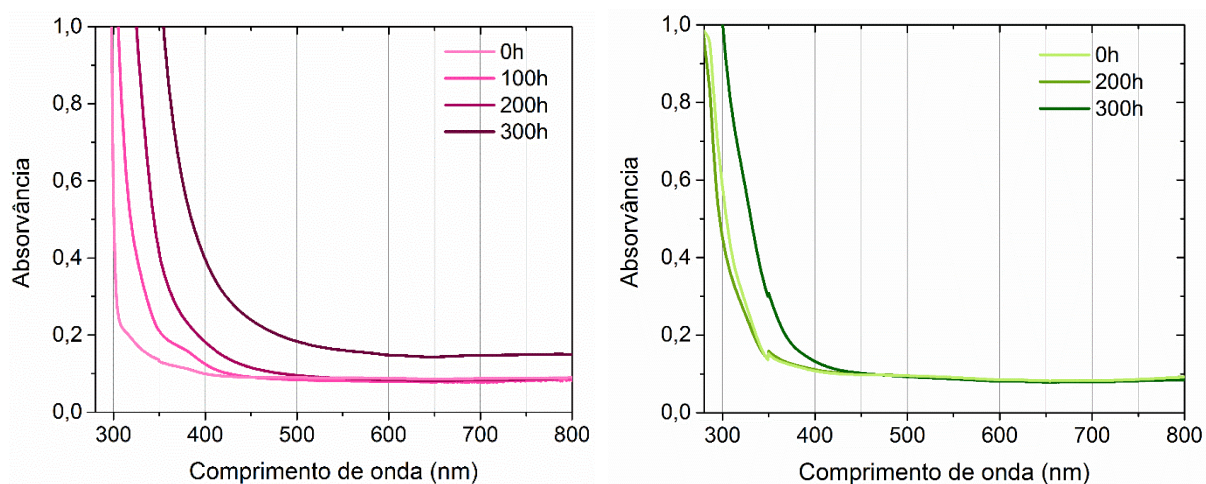
Na caracterização do envelhecimento foi possível identificar e comparar as alterações de cor das resinas epoxídicas ao longo do tempo, com a coordenada  $b^*$ , o cálculo do desvio de cor total ( $\Delta E$ ) e a representação espectral UV-Vis. Como mencionado anteriormente na literatura, ambas as resinas apresentam um desvio crescente do amarelecimento ao longo do tempo, sendo que a resina Hxtal NYL-1 demora mais tempo a amarelecer [7]. Neste estudo, a resina Hxtal NYL-1 teve um  $\Delta b^*$  de 2,1, que equivale a um amarelecimento perceptível em exposição numa galeria de interior após 20 anos, comparando com a resina Araldite 2020 que teve um  $\Delta b^*$  de 16,5, perceptível nas mesmas condições passado 6 anos (Tabela A.9.1. - Anexo 9) (Figura 3.3.). O espectro de absorvância UV-Vis confirma os resultados obtidos na colorimetria, uma vez que a Araldite 2020 é caracterizada pela banda de absorvância na região UV dos 350nm aos 400nm (Figura 3.4.)



**Figura 3.3.** Coordenada  $b^*$  das resinas epoxídicas Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1 ao longo do envelhecimento nas 0h, 100h, 200h e 300h de exposição na SolarBox.

O grau de amarelecimento deve-se à constituição química de cada resina epoxídica. A Hxtal NYL-1 possui um pré-polímero DGEBA hidrogenado, um catalisador à base de amina e um aditivo imidazole [12]. A resina epoxídica Araldite 2020 é composta por dois pré-polímeros, um DGEBA e um DGEBOH e um catalisador [30]. Ambas as resinas possuem um catalisador amina diferente. Como as causas de degradação das resinas epoxídicas podem estar ligadas ao catalisador e aos aditivos e a resina epoxídica Araldite 2020 é a que degrada mais, é possível que o catalisador amina cicloalifático desta resina esteja a causar o amarelecimento [10; 19; 20]. Fica por esclarecer a questão do aditivo imidazole da resina epoxídica Hxtal NYL-1 poder ter um efeito de inibição na degradação. O amarelecimento das resinas influenciou a cor das resinas coloridas de resina e corante como se verá de seguida.

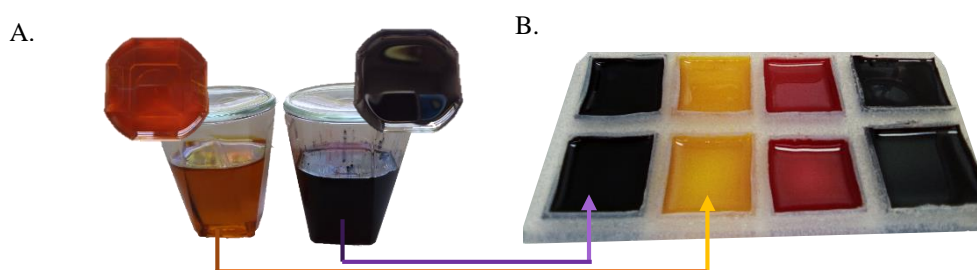




**Figura 3.4.** Espectros de absorvância UV-Vis das resinas epoxídicas Araldite 2020 (à esquerda) e Hxtal NYL-1 (à direita) ao longo do envelhecimento.

### 3.2.2. Resinas epoxídicas coloridas com corantes Orasol®

Para fazer as resinas coloridas é adicionado primeiro o corante ao pré-polímero da resina. É preciso ter em atenção que a quantidade de corante deve ser ligeiramente superior à que se precisa, pois ao adicionar o catalisador da resina a cor tende a aclarar (Figura 3.5.). O corante fica 24h a dissolver no pré-polímero e de seguida é adicionado o catalisador. De seguida são vertidas para um molde de silicone, ficando a curar durante o tempo de cura da resina, passando de fluida a rígida.

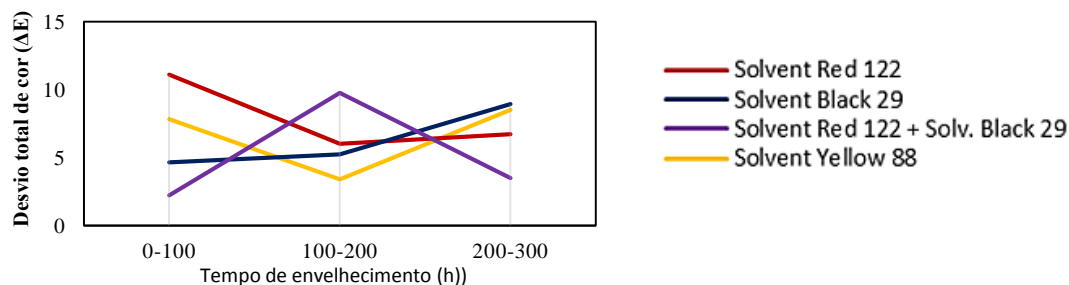


**Figura 3.5.** Preparação das resinas coloridas: A – Corante misturado com o pré-polímero da resina; B – corante misturado com o pré-polímero e catalisador da resina em molde de silicone.

Na caracterização inicial compararam-se as cores obtidas em cada resina. A quantidade de corante adicionada à resina para obter uma determinada cor varia de resina para resina, são necessárias quantidades diferentes de corante para obter a cor dos casos de estudo. Entre todas as resinas coloridas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 existe um  $\Delta E > 2$ , o que significa que cada resina tem uma cor diferente com cada corante (Tabela A.10.2. – Anexo X; Anexo 6).

O Solvent Yellow 88 é mais alaranjado na resina Hxtal NYL-1, o Solvent Red 122 é mais encarnado na resina Hxtal NYL-1, o Solvent Black 29 é mais azul na resina Araldite 2020 e o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 é mais claro na resina Araldite 2020.

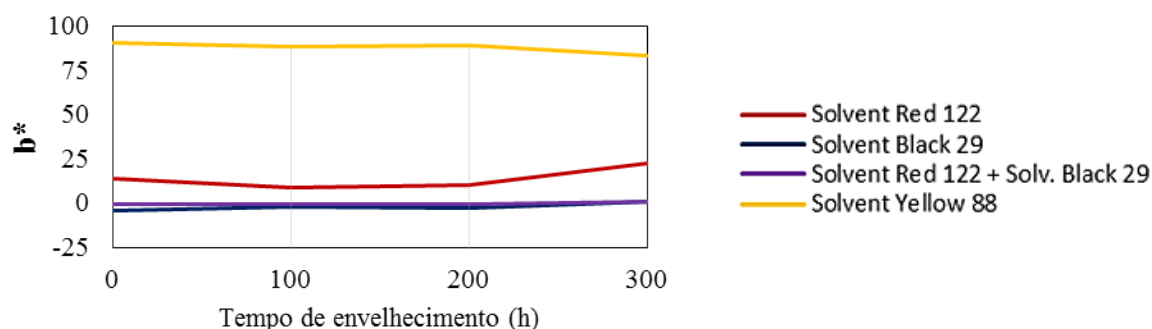
A alteração de cor das resinas coloridas ao longo do envelhecimento não foi homogênea, sendo muito mais centrada na resina Hxtal NYL-1 colorida com o corante Solvent Red 122 e na resina colorida Hxtal NYL-1 colorida com o Solvent Black 29 (Anexo 6). Na resina colorida de resina Araldite 2020. Cada corante tem um comportamento diferente do desvio total de cor ao longo do envelhecimento (Figura 3.7.).



**Figura 3.7.** Desvio de cor total ( $\Delta E$ ) das resinas coloridas ao longo do envelhecimento na resina Araldite® 2020.

O corante Solvent Yellow 88 tem um comportamento do desvio total de cor irregular com o tempo e é o que altera mais de cor durante o envelhecimento (0-300h) com um  $\Delta E$  de 18,8. O desvio total de cor do Solvent Red 122 também é irregular ao longo do envelhecimento e é o que altera mais de cor inicialmente (entre as 0h e 100h) com um  $\Delta E$  de 11,1, ou seja, possivelmente é o mais sensível à luz quando num sistema com resina epoxídica. O Solvent Black 29 tem um desvio total de cor regular, crescente ao longo do envelhecimento, sendo o que tem um maior desvio entre as 200-300h,  $\Delta E$  de 8,9. O Solvent Red 122 + Solvent Black 29 tem o desvio total de cor mais irregular ao longo do envelhecimento, sendo a que altera menos inicialmente,  $\Delta E$  de 2,2 e no fim,  $\Delta E$  de 3,5 e a que altera mais a meio do envelhecimento,  $\Delta E$  de 9,8 (Tabela A.9.4. – Anexo 9).

Na figura 3.8. está representada a evolução da coordenada  $b^*$  ao longo do envelhecimento, que se traduz no seu aumento ao longo do tempo, o que é característico do amarelecimento. Na resina colorida de resina Araldite 2020, o corante amarelo tem um desvio da coordenada  $b^*$  decrescente ao longo do envelhecimento, o que representa a diminuição da cor amarela. O Solvent Red 122 tem inicialmente a ligeira diminuição do amarelecimento e de seguida o aumento crescente do amarelecimento ao longo do envelhecimento.



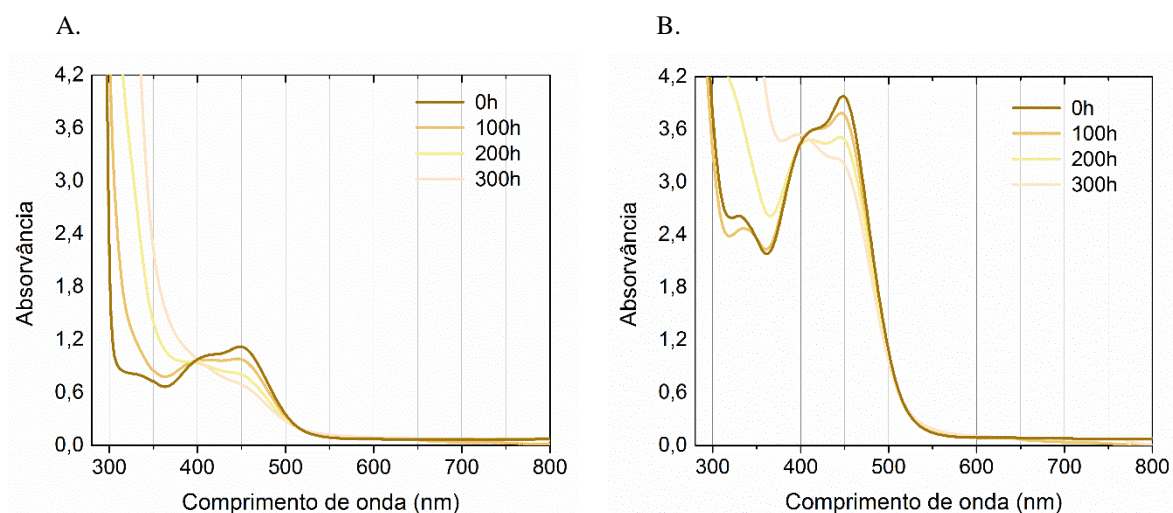
**Figura 3.8.** Coordenada  $b^*$  dos corantes ao longo do envelhecimento na resina epoxídica Araldite® 2020.

O Solvent Black 29 tem um aumento crescente do amarelecimento ao longo do envelhecimento. O Solvent Red 122 + Solvent Black 29 não apresenta desvio de cor da coordenada  $b^*$ ,  $\Delta b$  de 0,1 (0-300h), por isso não tem amarelecimento, segundo a Tabela A.10.3. – Anexo X.

Os dados referidos anteriormente foram complementados com a espectroscopia de absorvância UV-Vis. Na resina colorida com o Solvent Yellow 88, o corante perde a sua cor amarela na banda de absorção dos 450nm na zona do espectro visível ao longo do envelhecimento e começa a ganhar amarelecimento logo às 100h de envelhecimento, devido à mudança da banda de absorvância crescente entre os 290nm e 400nm na zona do espectro ultravioleta ao longo do envelhecimento, o que representa o amarelecimento da resina.

É possível reparar que o amarelecimento da resina acontece tanto Na resina colorida com a resina Araldite 2020 como Na resina colorida com a resina Hxtal NYL-1 (Figura 3.9.). A diminuição do amarelecimento ao longo do envelhecimento indica que a perda do corante amarelo é maior que o ganho do amarelecimento.





**Figura 3.9.** Espectros de absorvância UV/Vis ao longo do envelhecimento: A – Araldite® 2020 + Solvent Yellow 88; B - Hxtal® NYL-1 + Solvent Yellow 88.

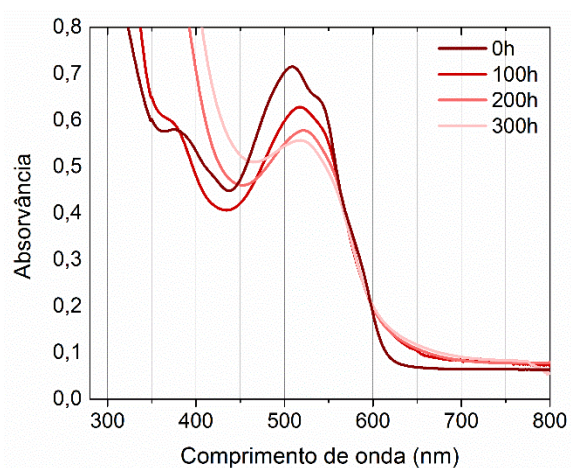
Na resina colorida com o Solvent Red 122, o corante perde a sua cor vermelha ao longo do envelhecimento, na banda de absorção do vermelho (510nm) e ganha o amarelecimento da resina dos 290nm aos 400nm.

Na resina colorida com o Solvent Black 29, o corante perde a cor na zona de absorção do azul (585nm) e ganha o amarelecimento da resina dos 300nm aos 450nm, apresentando um amarelecimento mais acentuado que os restantes sistemas.

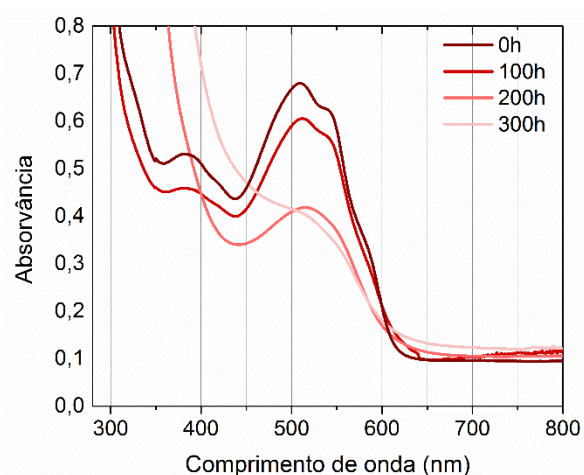
Na resina colorida com o Solvent Red 122+ Solvent Black 29, a cor dos corantes diminui na zona de absorvância da cor roxa aos 545nm e ganha o amarelecimento da resina dos 290nm aos 360nm (Figura 3.9.). É possível observar que ao longo envelhecimento, o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 tende a perder a tonalidade vermelha aos 510nm e 545nm e a tonalidade azul do preto aos 580nm e 640nm (Figura 3.10.). Na resina Hxtal NYL-1 não foi possível comparar porque o espectro apresentava-se saturado, com uma absorvância  $>2$  no espectro visível.

Todas as resinas coloridas apresentaram maior amarelecimento do que na resina incolor por isso é proposto que os corantes possam acelerar o processo do amarelecimento da resina. Na Figura 3.11 é possível observar o Solvent Red 122 e o Solvent Black 29 nas duas resinas antes e após o envelhecimento. Na resina Araldite 2020 colorida com o Solvent Red 122, o desvio entre as bandas de absorvância (300nm-355nm) é maior do que o desvio entre as bandas de absorvância da resina sem corante (300nm-345nm). O desvio nestas bandas de absorvância representa maior amarelecimento (400nm).

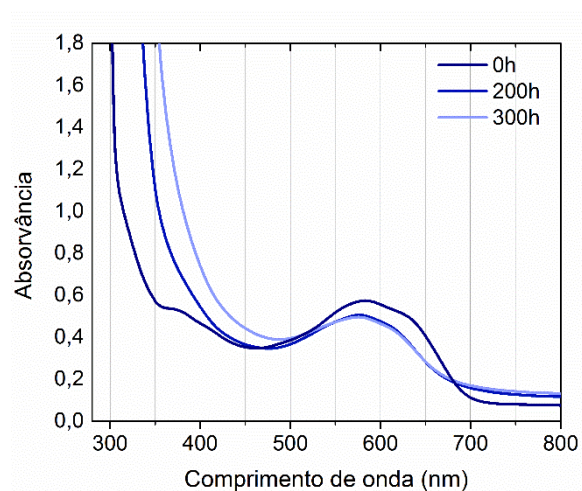
A.



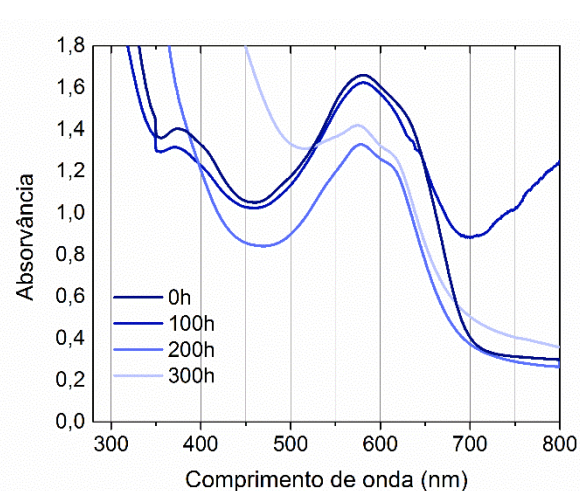
B.



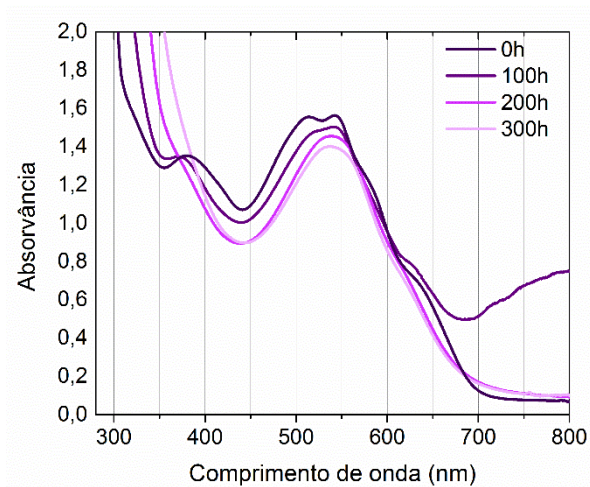
C.



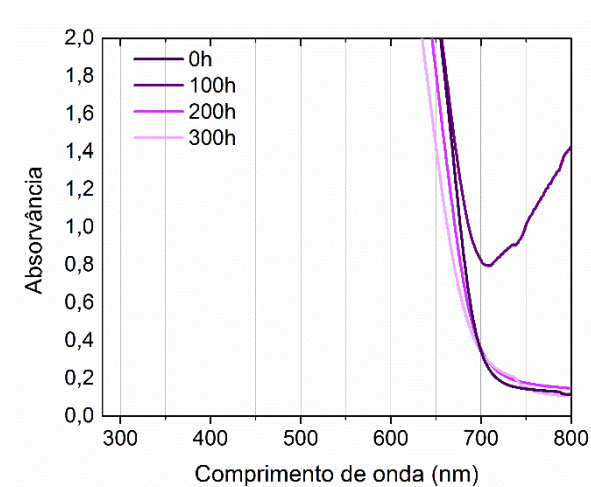
D.



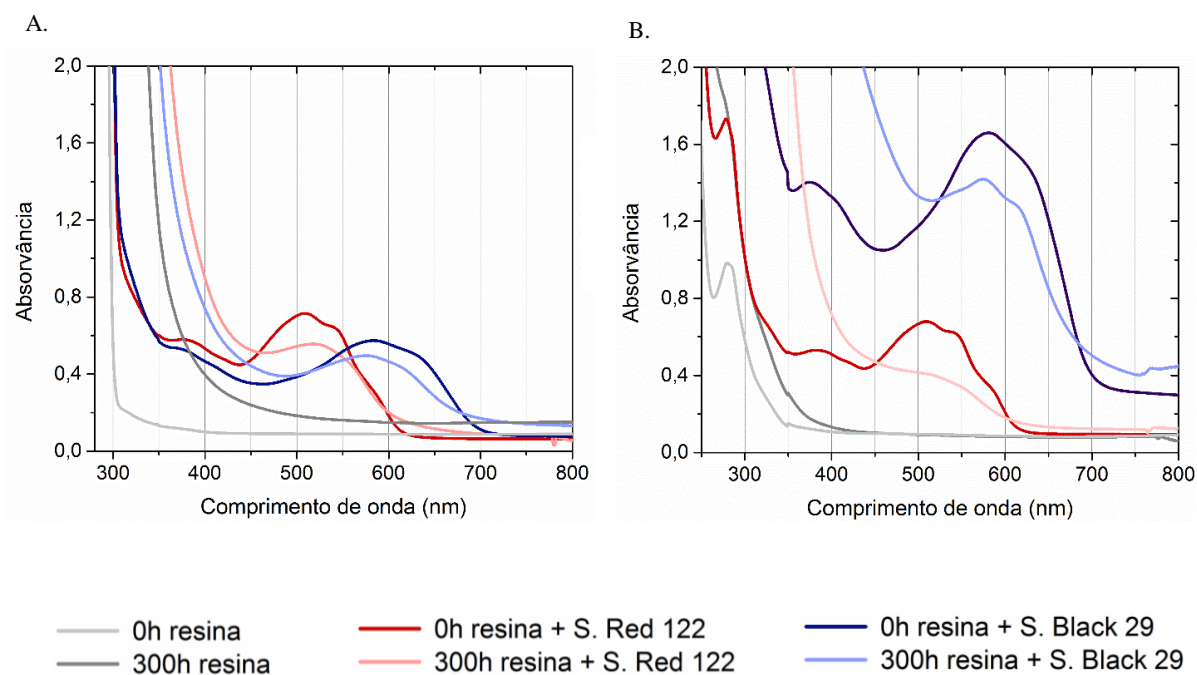
E.



F.

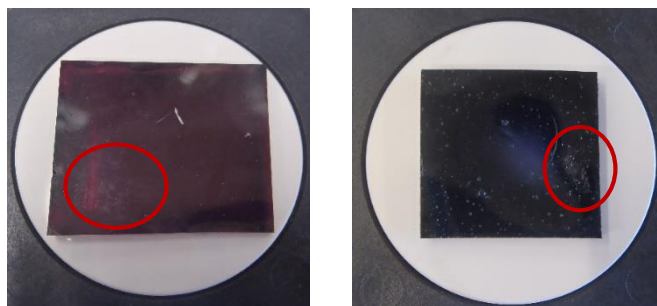


**Figura 3.10.** Espectros de absorvância UV/Vis ao longo do envelhecimento: A – Araldite® 2020 + Solvent Red 122; B – Hxtal® NYL-1 + Solvent Red 122; C – Araldite® 2020 + Black RLI 29; D – Hxtal® NYL-1 + Solvent Black 29; E – Araldite® 2020 + Solvent Red 122 + Solvent Black 29; F- Hxtal® NYL-1 + Solvent Red 122 + Solvent Black 29.



**Figura 3.11.** Espectros de absorvância UV-Vis antes e após o envelhecimento no Solvent Red 122 no Solvent Black 29: A – Araldite® 2020; B – Hxtal® NYL-1.

Durante a observação visual notou-se que ao longo do envelhecimento algumas resinas coloridas tendem a ganhar manchas esbranquiçadas que podem estar relacionadas com o início de um processo de degradação (Figura 3.12.).



**Figura 3.12.** Resinas epoxídicas após o envelhecimento com manchas esbranquiçadas: sistema com o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 na resina Araldite® 2020 (à esquerda); sistema com o Solvent Black 29 na resina Hxtal® NYL-1 (à direita).



### 3.2.3. Camadas pictóricas

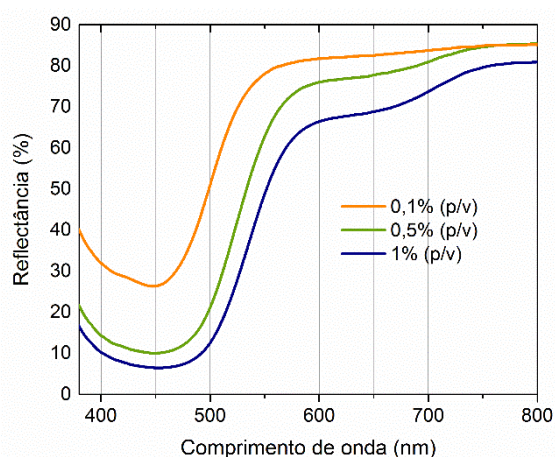
O comportamento dos corantes foi avaliado sobre camadas pictóricas num substrato diferente em concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% de corante em etanol (p/v). Na caracterização inicial foi possível comparar a alteração de cor dos corantes em diferentes concentrações. O desvio de cor total ( $\Delta E$ ) mostra que em concentrações diferentes de corante são observadas duas cores diferentes, com um  $\Delta E > 2$  para todos os corantes (Figura



**Figura 3.13.** 0,1%, 0,5% e 1% de corante em etanol (p/v) sobre papel de filtro.

3.13.; Tabela A.13.2.). Durante a caracterização inicial, foi observado que a tonalidade do Solvent Yellow 88 modifica ao longo da coordenada  $a^*$  de um valor  $a^*$  de 2,1 (0,1%) para um valor de  $a^*$  de 21,3 (1%). A tonalidade desvia-se de um amarelo na banda de absorvância dos 450nm (0,1%) para um alaranjado na banda larga de absorvância 400-490nm, que se pode observar nos 0,5% e 1% (Figura 3.14.). O tom amarelo em 0,1% de concentração do corante deve-se à proximidade da tonalidade neutra do papel e o amarelo alaranjado possivelmente à cor pura do corante. No caso do Solvent Red 122 e do Solvent Black 29, a tonalidade não varia tanto. No caso do Solvent Red 122 + Solvent Black 29 existe uma tonalidade mais avermelhada consoante o aumento da concentração.

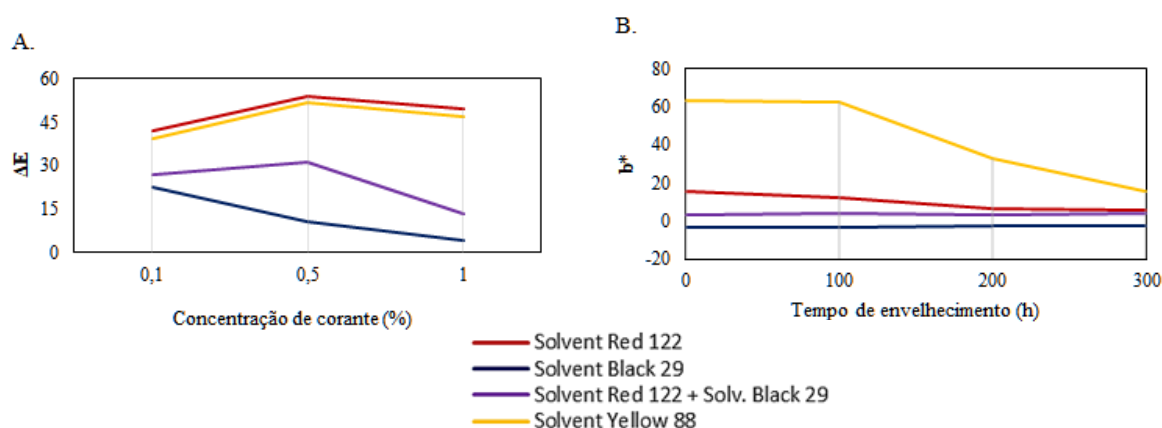
O Solvent Yellow 88 apresenta um desvio total de cor irregular com a concentração, sendo mais elevada nos 0,5%. O Solvent Red 122 apresenta um desvio total de cor irregular com a concentração, sendo mais elevada nos 0,5%. O Solvent Black 29 apresenta um desvio total de cor irregular com a concentração, sendo o desvio total de cor maior na concentração de 0,1%, é também o corante que apresenta um desvio total de cor menor em comparação com os restantes. O Solvent Red 122 + Solvent Black 29 apresenta um desvio total de cor irregular com a concentração, sendo maior na concentração de 0,5% (Figura 3.16.).



**Figura 3.14.** Espectro de refletância Vis de 0,1%, 0,5% e 1% de Solvent Yellow 88 em etanol (p/v).

Ao longo do envelhecimento, o substrato em papel não teve alteração de cor. É possível reparar no desvio da coordenada  $b^*$  ao longo do envelhecimento pelo Gráfico B - Figura 3.16., que os corantes não apresentam amarelecimento com a diminuição da coordenada  $b^*$  ao longo do envelhecimento. Foi observada a perda de cor em todos os corantes, com um desvio total de cor significativo ( $\Delta E > 2$ ) (Tabela A.13.2).

O desvio total de cor é geralmente maior quando os corantes apresentam uma concentração de 0,5% (Gráfico A - Figura 3.15.), ou seja, nesta concentração, a cor altera mais durante o envelhecimento, pois numa concentração baixa de 0,1%, a cor é mais clara, próxima da tonalidade do substrato do papel e numa concentração de 1%, o corante está mais distanciado da tonalidade do substrato do papel, por isso o desvio de cor é menor.



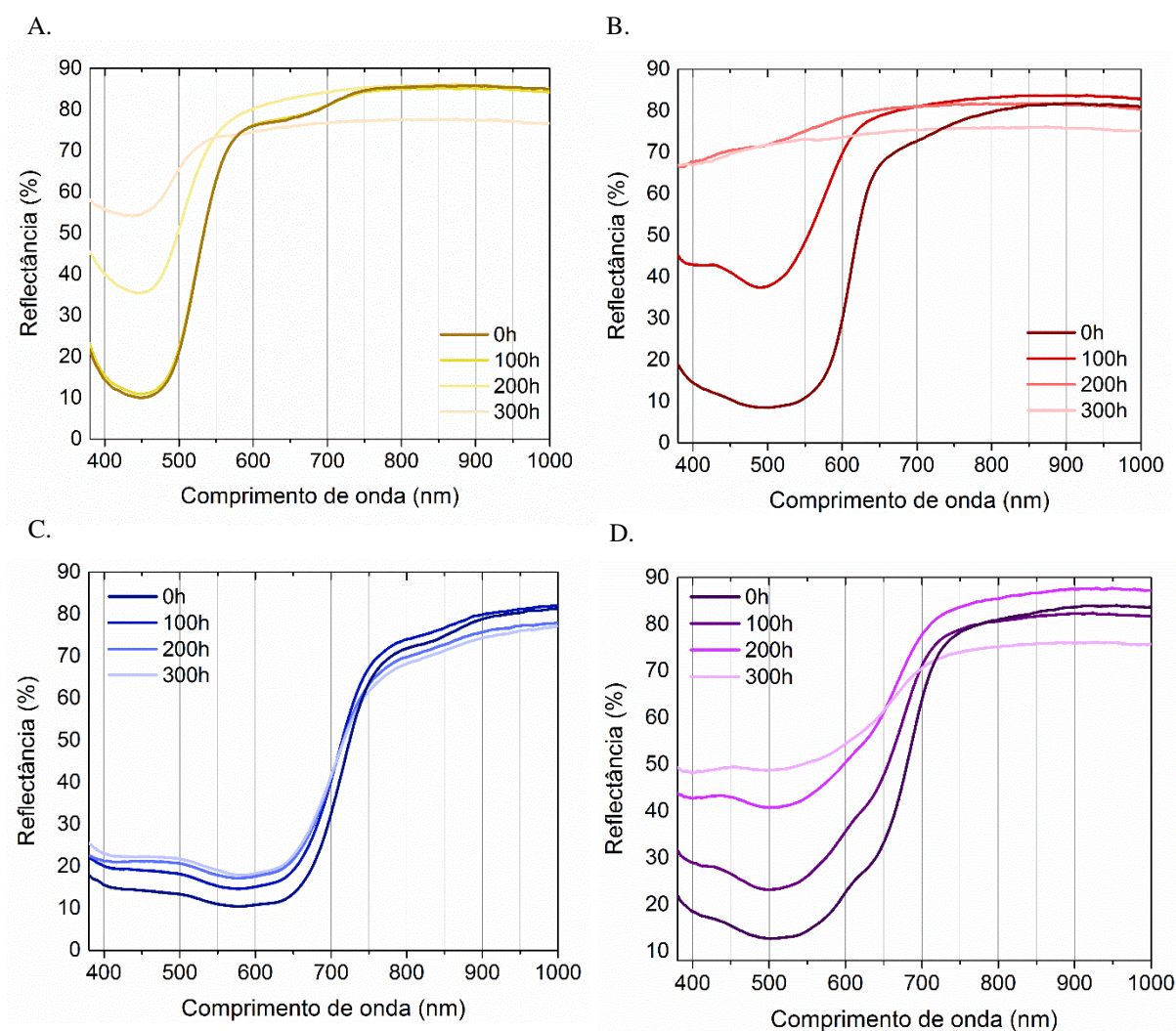
**Figura 3.15.** Gráficos do desvio da cor por colorimetria: A - desvio de cor total ( $\Delta E$ ) dos corantes em diferentes concentrações de corante antes e após o envelhecimento; B - coordenada  $b^*$  dos corantes e da mistura (0,5% p/v) ao longo do envelhecimento.

Os corantes têm  $\Delta E$  diferente nas 3 concentrações de corante (0,1%, 0,5% e 1% p/v em etanol) antes e após o envelhecimento, com velocidades de degradação diferentes. Ao longo do envelhecimento, o corante com menor concentração, que estando mais perto da tonalidade do substrato, tem um desvio maior da tonalidade do substrato, o corante com maior concentração tem um desvio menor.

O Solvent Yellow 88 perde a tonalidade do corante na banda de absorvância do amarelo nos 435-480nm (Figura 3.17.), tem um desvio da coordenada  $b^*$  significativo ao longo do envelhecimento de 48,2 (Tabela A.9.7. – Anexo 9). O Solvent Red 122 é o que perde a cor mais rapidamente, sendo possivelmente o corante mais susceptível ao desvanecimento. O Solvent Red 122 perde a tonalidade na banda de absorvância do vermelho (490-500nm), com um desvio da coordenada  $a^*$  de 32,5 (0,5%) ao longo do envelhecimento e desvio da coordenada  $b^*$  de 10 (0,5%). O Solvent Black 29 apresenta um tom muito próximo do neutro, perde a tonalidade na banda de absorvância do azul (580-595nm), com um desvio

da coordenada  $b^*$  de 8 (0,1%). O Solvent Red 122 + Solvent Black 29 também apresenta um tom muito próximo do neutro, o desvio de cor é muito alto na luminosidade, de 29,7 (0,5%) e na alteração de tonalidade é muito baixo, mantendo-se sempre próximo do neutro (Figura 3.16.).

A temperatura pode ter uma influencia na alteração de cor dos corantes, alguns dos corantes como referência na Solarbox com folha de alumínio, apresentaram um  $\Delta E > 2$ , nomeadamente o Solvent Red 122 (0,5% e 1%), o Solvent Black 29 (0,5% e 1%) e o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 (0,1%, 0,5% e 1%) (Tabela A.9.6. – Anexo 9).



**Figura 3.16.** Espectros de refletância de Vis ao longo do envelhecimento: A – Solvent Yellow 88; B – Solvent Red 122; C – Solvent Black 29; D – Solvent Red 122 + Solvent Black 29.

## 4. Conclusão

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo da alteração da cor de uma selecção de corantes Orasol® em duas resinas epoxídicas ao longo do envelhecimento acelerado, pois têm vindo a ser muito utilizados como material de preenchimento colorido em conservação e restauro de vidro e a alteração de cor deste sistema ao longo do tempo é desconhecida. Desta forma é necessário compreender a evolução de cor destes corantes ao longo do tempo para entender como é que a cor dos mesmos irá alterar. Foi confirmado o amarelecimento das resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 ao longo do tempo, com a Araldite 2020 a amarelecer mais rapidamente. As diferentes resinas epoxídicas para atingirem uma dada cor precisam de quantidades diferentes de corante, o que influencia um comportamento diferente ao longo do tempo. Todas as resinas coloridas têm dois mecanismos de alteração de cor, um causado pelo amarelecimento da resina e outro causado pela perda de cor do corante. Todos os corantes tendem a perder a cor, tanto na resina como sem resina, sendo que o substrato do papel não teve influência no envelhecimento. O Solvent Red 122 + Solent Black 29 tem um comportamento diferente nos substratos, na resina Araldite 2020 tende a perder a cor azul mais rapidamente, ganhando a coloração avermelhada. No geral, a perda de cor é mais rápida na resina Araldite 2020, sendo a resina Hxtal NYL-1 considerada a mais estável como resina colorida para as intervenções. O corante que tende a perder de cor mais rapidamente é o Solvent Red 122 e o Solvent Yellow 88. Relacionando o amarelecimento das resinas com o amarelecimento nas resinas coloridas, as duas resinas epoxídicas apresentaram um menor amarelecimento em comparação com as resinas coloridas. No fim do envelhecimento foi notado o aparecimento de manchas esbranquiçadas nas resinas coloridas de resina e corante, que podem ser o início de um processo de degradação.

Como trabalho futuro é proposta a caracterização química dos corantes Orasol® presentes no laboratório de conservação e restauro de cerâmica e vidro do DCR, FCT NOVA por microscopia óptica para identificação do tamanho, forma e comportamento óptico em luz polarizada e polarizada cruzada, cromatografia líquida de alta resolução acoplada com espectroscopia de massa (HPLC-DAD-MS) para a identificação dos seus componentes, micro-fluorescência de raios-X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF) para confirmar a presença do elemento metálico e de impurezas, microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de raios-X dispersiva de energia (SEM-EDS) para análise elementar qualitativa e quantitativa dos elementos e assim entender a sua estequiometria

da molécula, espectroscopia micro-Raman e espectroscopia de infra-vermelho (FTIR) para a identificação da “impressão digital” da molécula. Com esta identificação passa a ser possível identificar o mecanismo de degradação ao longo do envelhecimento, complementando com as alterações de cor. Para além da caracterização química, também devem ser realizados testes mecânicos de tracção para complementar o processo do mecanismo de degradação. No mecanismo de degradação deve verificar-se se o corante influencia o aumento do amarelecimento na resina colorida. Para além do estudo do mecanismo de degradação das resinas coloridas, devem ser observadas ao microscópio e ser feita a caracterização química das manchas esbranquiçadas que apareceram nas resinas coloridas ao longo do envelhecimento, para que possa ser identificada a causa do seu aparecimento. É ainda importante realizar testes de solubilidade às resinas coloridas, pois estes têm vindo a ser utilizados em intervenções de peças de vidro. Por fim, seria importante colocar toda esta informação analítica numa base de dados para facilitar a sua identificação em peças de vidro.

## 5. Bibliografia

- [1] Oackley, V. & Jain, K. K. (2002). *Essentials in the Care and Conservation of Historical Ceramic Objects*. London: Archetype Publications.
- [2] Coutinho, I., Fernandes, F. M. B., Ramos, A. M. & Lima, A. (2008). Studies on degradation of epoxy resins used for conservation of glass. In *Holding it all together: Ancient and Modern Approaches to Joining, Repair and Consolidation* (pp 127-33). London: Archetype PuLettieri.
- [3] Koob, S. P. (2003). Tips and tricks with epoxy and other casting and molding materials. *Objects Specialty Group Postprints* 10: 158-172.
- [4] Tennent, N. H. (1979). Clear and Pigmented Epoxy Resins for Stained Glass Conservation: Light Ageing. *Studies in Conservation* 24: 153-64.
- [5] Davison, S. (1998). Reversible Fills for Transparent and Translucent Materials. *Journal of the American Institute for Conservation* 37: 35-47.
- [6] Koob, S. (2006). Conservation and care of glass objects. *Londres: Archetype publications*: 115: 86-87.
- [7] Davison, S. (2003). *Conservation and Restoration of Glass*. Burlington: Butterworth- Heinemann.
- [8] Landi, S. (1992). *THE textile Conservator's MANUAL*. London: Nutterworth-Heinemann: 15,16.
- [9] Schaeffer, T. T. (2001). *Effects of Light on Materials in Collections*. Los Angeles: Getty Publications: 35.
- [10] Down, J. L. (1984). The yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on Natural Dark Aging. *Studies in Conservation* 29: 63-76.
- [11] Down, J. L. (1986). The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging. *Studies in Conservation* 31: 159-170.
- [12] Sideridou, I. D., Vouvoudi, E. C. & Papadopoulos, G. D. (2016). Epoxy polymer Hxtal NYL-1TM used in restoration and conservation: Irradiation with short and long wavelengths and study of photo-oxidation by FT-IR spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage* 18: 279-289.
- [13] Frigione, M., Lettieri, M. & Mecchi, A. M. (2006). Environmental Effects on Epoxy Adhesives Employed for Restoration of Historical Buildings. *Journal of Materials in Civil Engineering* 18: 715-722.
- [14] Frigione, M. (2010). Natural and Artificial Weathering Effects on Cold-Cured EpoxyResins. *Journal of Applied Polymer Science* 119: 1635-1645blications Ltd.
- [15] Ablum, A., Ramos, A. R., Sá, S. F., Lima, A. & Vilarigues, M. (2016). Chemical and Mechanical Stability of two UV Curing Adhesives for the Conservation of Glass – Preliminary Results. In *Recent Advances in Glass and Ceramic Conservation 2016* (pp 165-173). Paris: International Council of Museums – Committee for Conservation (ICOM-CC).
- [16] Selwitz, C. (1992). *Research in Conservation: Epoxy Resins in Stone Conservation*. United States of America: The Getty Conservation Institute: 13,14.



- [17] Fox, M. & Whitesell, J. (1997). Organic Chemistry. 2nd ed. Jones and Bartlett: 813-832.
- [18] Fernandes, M. (1999). Introdução à ciência e tecnologia do vidro, Universidade Aberta, Lisboa.
- [19] Down, J. L. (2001). Review of CCI research on epoxy resin adhesives for glass conservation. *Studies in Conservation* 46: 39-46.
- [20] Tennent, N. K., Koob, S. P. (2010). An Assessment of Polymers Used in Conservation Treatments at The Corning Museum of Glass. In *Glass and Ceramics Conservation 2010* (pp 100-109). New York: Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group.
- [21] Bradley, S. M. (1990). Evaluation of hxtal NYL-1 and loctite 350 adhesives for glass conservation. In *Preprints of the 9th Triennial Meeting of International Council of Museums, Committee for Conservation* (pp. 669-674), Los Angeles.
- [22] Augerson, C.C. & Messinger, J. M. (1993) Controlling the refractive index of epoxy adhesives with acceptable yellowing after aging. *Journal of the American Institute for Conservation* 32: 311-314.
- [23] Laganà, A., Rivenc, R., Langenbacher, J., Griswold, J. & Learner, T. (2014). Looking through plastics: Investigation options for the treatment of scratches, abrasions, and losses in cast unsaturated polyester works of art. In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15–19 September 2014*, ed. J. Bridgland, art. 1005, 9 pp. Paris: International Council of Museums.
- [24] Winther, T., Bannerman, J., Skogstad, H., Johansson, M. K. G., Jacobson, K. & Samuelsson, J. (2015). Adhesives for adhering polystyrene plastic and their long-term effect. *Studies in Conservation* 60: 107-120.
- [25] Kim, E. & Breitung, E. (2007). Scratch Repair on Acrylics used in Face-Mounted Photographs: A Survey of Materials and Techniques. *Topics in Photographic Preservation* 12: 144-159. (21)
- [26] Karayannidou, E. G., Achilias, D. S. & Sideridou, I. D. (2006). Cure Kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic. *European Polymer Journal* 42: 3311-3323.
- [27] Novartis. História da empresa. Disponível em: <https://www.novartis.pt/sobre-nos/quem-somos/historia> – acedido a 25 de Janeiro de 2018.
- [28] Ciba Geigy. About Ciba and Novartis. Disponível em: <http://cibasc.com/> - acedido a 25 de Janeiro de 2018.
- [29] Nunan, E., Levinson, J., Elkin, L., Rogge, C., Sybalsky & J. Pollak, B. (2012). In their true colors: developing new methods for recoloring faded taxidermy. *Objects Specialty Group Postprints* 19: 25-44.
- [30] Kurtz, D., Heller, T. L. & Glassman, S. (2000). Conservation and reproduction of 19th century auditorium seats. *Objects Specialty Group Postprints* (American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works) 7: 46-78.
- [31] Rydlová, E. & Kopecká, I. (2012). Zwischengoldglas: Technology of production, materials analyses and conservation. *Studies in Conservation* 57: S250-S257.
- [32] Rydlová, E., Kopecká, E. & Kunicki-Goldfinger, J. J. (2015). Two Stangenglaser from the collection of the Museum of Decorative Arts in Prague: Decorative techniques, material analyses, and conservation. *Studies in Conservation* 60: 185-193.
- [32] Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: CHemistry, Properties, Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [33] Alexander, D. R. (1996). Laser Marking Using Organo-metallic Films. *Optics and lasers in Engineering* 5: 55-70.
- [34] Burk, J- J. & Bonne, D. (2001). Les matériaux de comblement de lacunes: étude de la coloration et de la durabilité. *Corpus Vitrearum Bulletin 'Le Vitrail Comme un Tout'* 48: 105-113.
- [35] Matrixnet. Ficha de inventário: uvas de vidro. Disponível em: <http://www.matriznet.dgpc.pt/MatrizNet/Objectos/ObjectosConsultar.aspx?IdReg=1052950> – acedido a 15 de Fevereiro de 2018.
- [36] Matrixnet. Ficha de inventário: caixa de vidro. Disponível em: <http://www.matriznet.dgpc.pt/MatrizNet/Objectos/ObjectosConsultar.aspx?IdReg=1030252> – acedido a 15 de Fevereiro de 2018.
- [37] Mokrzycki, W. & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphic & Vision* 20: 383-411.

## 6. Anexos

### Anexo 1

**Tabela A.1.1.** Propriedades de resinas epoxídicas utilizadas em Conservação e Restauro de Vidro (Koob 2003)

Nome Comercial	Tempo de trabalho	Tempo de cura	Índice de refração (IR)	Viscosidade (cps)	Tg (°C ) (Koob, 2003)	Índice de refração semelhante
Hxtal NYL-1	8-12h	48-96h	1,52	200-300	48	Vidro de sílica sodo-cálcico
Epotek® 301	2-4h	4-8h	1,539	100-200	>65	Vidro cristal de chumbo; vitral medieval (Stephen & Koob, 2010)
Epotek® 301-2	6-8h	16-24h	1,564	300-600	>65	Vidro cristal de chumbo; vitral medieval (Stephen & Koob, 2010)
Araldite AY103/HY956	1/2-2h	24h	-	140		Vidro cristal de chumbo; vitral medieval (Stephen & Koob, 2010)
Araldite 2020	6-10h	16h	1,553	130 – 150 (Winther et al., 2015)	40 (winther et al., 2015)	Vidro cristal de chumbo; vitral medieval (Stephen & Koob, 2010); Vidro arqueológico (Burk & Bonne, 2001)

## Anexo 2

### Casos de Estudo

*Bago ovalado de vidro preto arroxeadado do século XX*

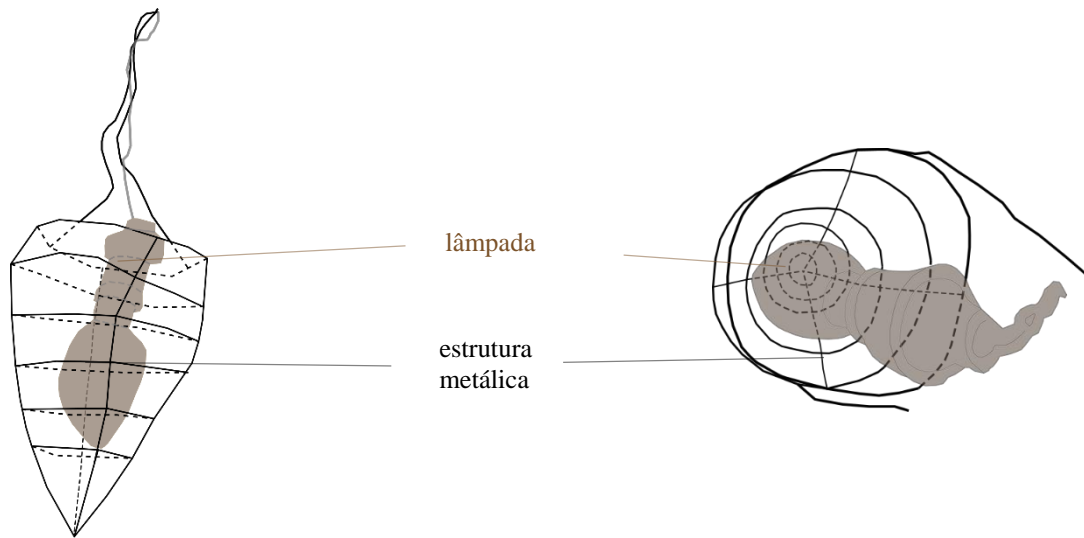
Sala do Jardim de Inverno, Palácio Nacional da Ajuda



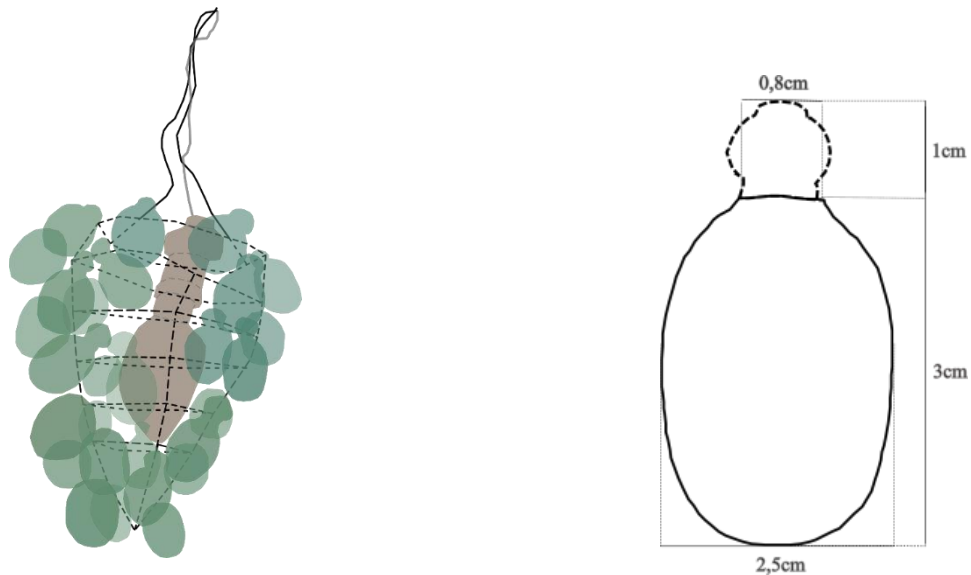
**Figura A.2.1.** 1 - sala do Jardim de Inverno do Palácio Nacional da Ajuda com as duas grades com os cachos de várias cores; 2 - pormenor da grade com os cachos e as folhas metálicas; 3 - exemplo de um cacho de bagos verdes; 4 - pormenor da lâmpada no interior da estrutura metálica; 5 - pormenor dos bagos verdes suportados por fio metálico.

*Bago ovalado de vidro preto arroxeadado do século XX*

Exemplo do cacho de bagos verdes



**Figura A.2.2.** Proposta para a estrutura metálica em forma de cacho com a lâmpada no interior. Da esquerda para a direita: Vista de frente; Vista de cima.



**Figura A.2.3.** Da esquerda para a direita: proposta da estrutura completa do cacho de bagos verdes, a lâmpada no interior e os bagos no exterior da estrutura metálica; dimensões de um bago.

*Bago ovalado de vidro preto arroxeadado do século XX*

Antes da Intervenção



**Figura A.2.4.** Bagos ovalados de vidro preto arroxeadado do século XX, bago sem o botão esférico (à esquerda) e bago completo (à direita). Nr. de inv.: 937.



## Intervenção

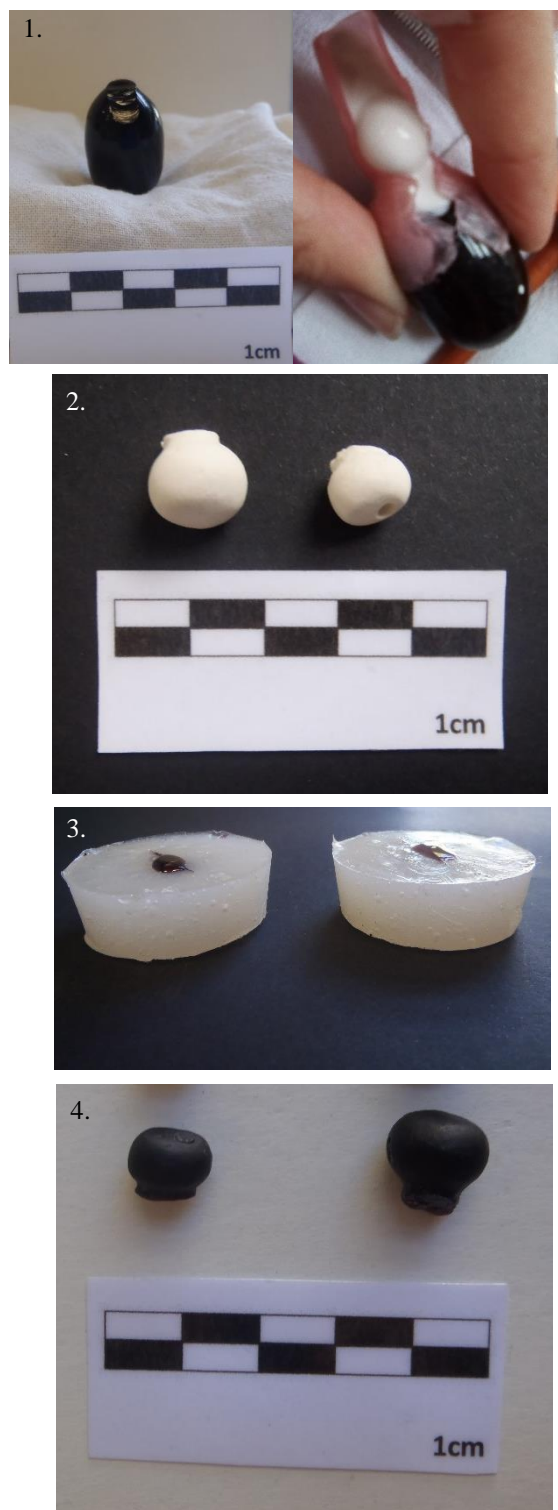
Foi decidido criar uma réplica do botão esférico em resina epoxídica Hxtal NYL-1 colorida com os corantes Orasol® Solvent Red 122 + Solvent Black 29 para colar com Paraloid B-72 à peça original.

Primeiro foi realizado a forma do botão esférico com cera de dentista previamente aquecida (Figura A.2.5. – 1).

A cera de dentista foi preenchida com gesso hemidratado. À medida que o gesso curou, existiu um melhor controlo sobre a forma que se pretendeu criar, desta forma, foi possível criar o lado oposto do botão esférico sem cera de dentista, ao colocar uma gota de gesso no topo do preenchimento. Assim que o gesso curou por completo foi retirado da cera de dentista e o excesso foi esculpido com um bisturi e por fim lixa. O modelo de gesso foi imerso em Paraloid B-72 para dar o aspecto brilhante. De seguida foi realizado o molde de silicone, colocando o modelo de gesso no fundo de um copo de papel preso com uma gota de Paraloid B-72. O silicone foi vertido sobre o modelo de gesso até ficar completamente coberto. Após a cura do silicone, retirou-se o molde de gesso fazendo uma incisão com uma lâmina metálica no topo do molde e puxou-se o modelo de gesso com uma pinça (Figura A.2.5. – 2).

O modelo de silicone foi preenchido com a resina colorida, colocando gotas de resina sobre a incisão no topo do silicone (Figura A.2.5. – 3).

Por fim, quando a resina obteve a cura completa foi retirada do molde de silicone. Algumas bolhas criadas pela resina foram retiradas com um bisturi (Figura A.2.5. – 4). O modelo foi colado à peça com Paraloid B-72 e revestido com resina misturada com etanol.



**Figura A.2.5.** 1 – preenchimento da cera de dentista com gesso; 2 – modelo de gesso; 3 – molde de silicone preenchido com resina colorida; 4 – modelo de resina colorida.



**Figura A.2.6.** Antes da intervenção (à esquerda) e após a intervenção (à direita);

*Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX*

Serviço de Toucador, Sala da Rainha Grande, Palácio Nacional da Ajuda

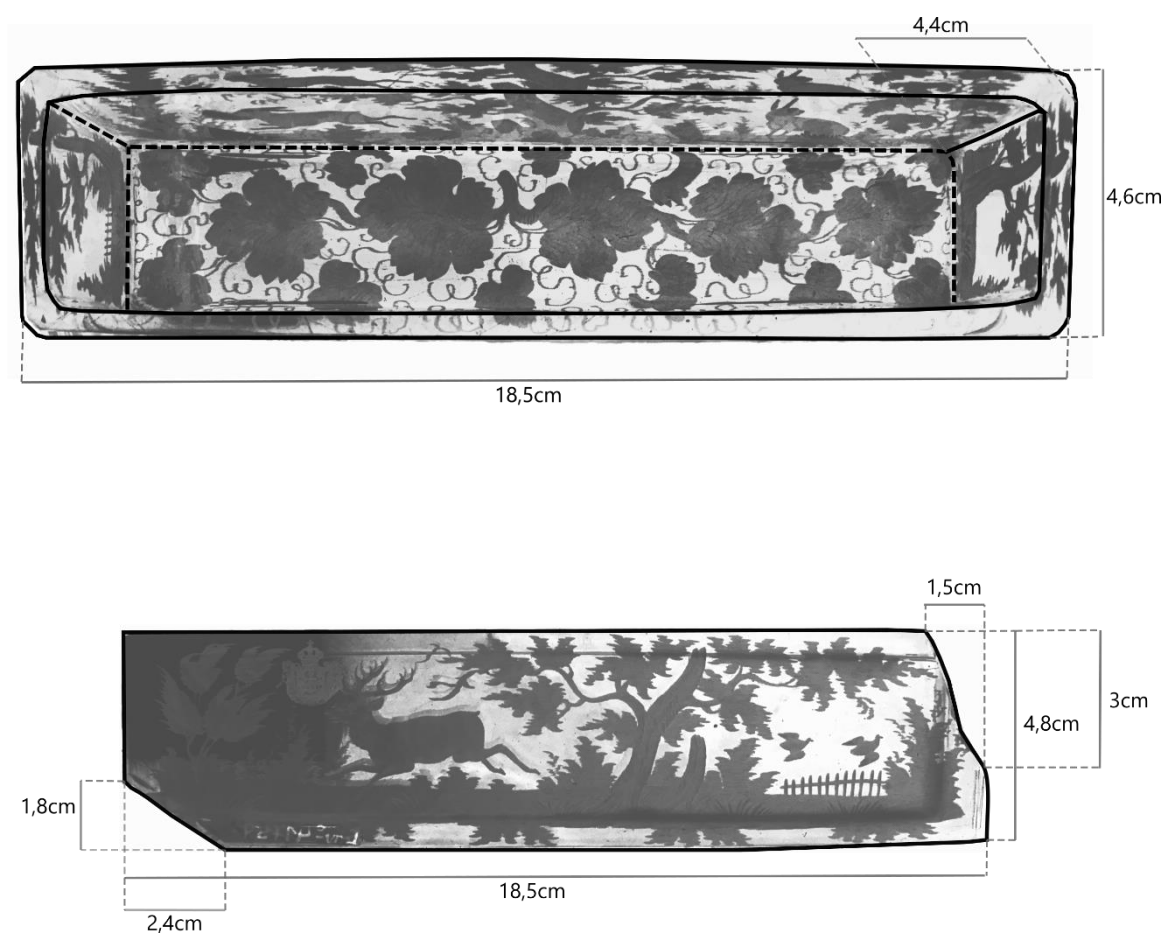


**Figura A.2.7.** 1 - sala da Rainha Grande do Palácio Nacional da Ajuda onde se encontra o serviço de toucador sobre uma cómoda de madeira; 2 - serviço de Toucador do século XIX contendo a caixa de vidro (imagem DGPC); 3 – Garrafa/ serviço de toucador (imagem DGPC) ; 4 – Taça/serviço de toucador; 5 – Taça com pé/serviço de toucador (imagem DGPC).



*Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX*

Caso de estudo



**Figura A.2.8.** Dimensões da caixa com a tampa e das duas lacunas

*Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX*

Caso de estudo



**Figura A.2.9..** Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX (vista de frente), Nr. de inv.: 41759.

*Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX*

Caso de estudo

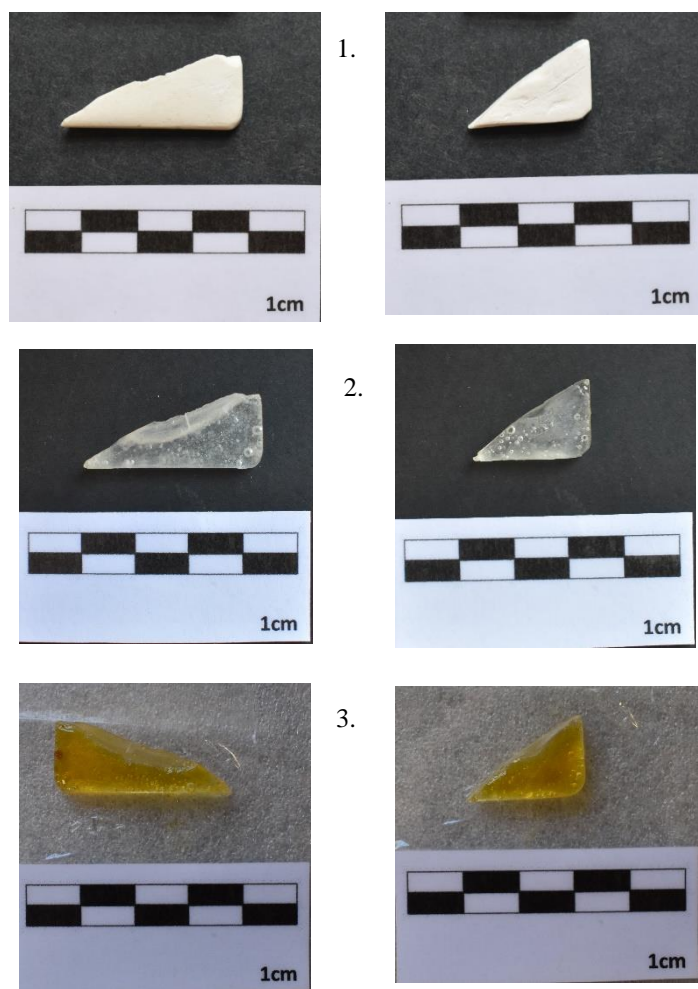


**Figura A.2.10.** Caixa de vidro de um serviço de toucador do século XIX (vista de cima), Nr. de inv.: 41759.

### Intervenção

Foi realizada uma réplica das lacunas da caixa que depois foram coladas à peça original, como realizado anteriormente para o botão esférico da uva, desta vez com resina epoxídica Hxtal NYL-1 colorida com o corante Orasol® Solvent Yellow 88.

Foram realizados os mesmos passos que a intervenção da uva, com a exceção de preencher o molde de silicone com resina epoxídica incolor e depois este é colorido com corante amarelo.



**Figura A.2.11.** 1- modelo de gesso; 2 – modelo de resina incolor; 3 – modelo de resina colorida.

## Anexo 3

### Horas reais da Solarbox

Para calcular uma estimativa do tempo simulado durante o envelhecimento acelerado numa câmara solar SolarBox 3000, tem de ser calculado o valor da energia anual acumulada no interior de uma galeria em Portugal, que foi calculado anteriormente um valor aproximado por *Coutinho et al.* (2008) através dos dados de *Feller* (1994)

Energia anual acumulada no interior de uma galeria em território português –  $48\text{MJ/m}^2$

$$48\text{MJ/m}^2 - 1 \text{ ano}$$

Energia acumulada na Solarbox –  $\chi$

Tempo (h) na Solarbox	Energia acumulada na Solarbox ( $\text{MJ/m}^2$ )
100	287
200	498
300	994

## Anexo 4

### Proporções de corante

**Tabela A.4.1.** Quantidades utilizadas nas 12 camadas pictóricas sobre papel de filtro - corantes selecionados (soluto) e etanol (solvente)

CORANTE (nome genérico/ nome MSC)	SOLUTO (g)	SOLVENTE (mL)	CONC. (%)
<b>SOLVENT RED 122/ RED BL</b>	0,00041	0,41	0,1
	0,00239	0,478	0,5
	0,00530	0,53	1
<b>SOLVENT BLACK 29/ BLACK RLI</b>	0,00045	0,45	0,1
	0,00264	0,53	0,5
	0,00498	0,48	1
<b>SOLVENT YELLOW 88/ YELLOW 2GLN</b>	0,00068	0,68	0,1
	0,00239	0,478	0,5
	0,00511	0,51	1
<b>SOLVENT RED 122/ RED BL + SOLVENT BLACK 29/ BLACK RLI</b>	<b>Red</b> 0,0003	<b>Black</b> 0,00018	0,54
	0,00166	0,00083	0,5
	0,00332	0,00164	0,5

## **Anexo 5**

### **Métodos de análise**

#### **Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias ( $\mu$ -EDXRF)**

Foi utilizado um espectrómetro ArtTAX Pro da Bruker com uma ampola de molibdênio, potencial máximo de 50 kV, intensidade máxima de corrente de 1 mA, potência máxima de 30 W e um detetor semiconductor de silício XFlash 3001® de energias dispersivas com resolução de 160 eV a 5,9 KeV. As amostras foram analisadas em pó sobre fita adesiva de carbono condutiva 63939 NISSHIN EM.CO.LID. sobre uma lâmina de vidro acrílico. O pó foi achatado com uma espátula e a amostra foi analisada sobre o feixe de EDXRF na mesa laminar. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: voltagem de 40 keV, intensidade de 600  $\mu$ A, tempo de aquisição de 200s e atmosfera de hélio.

#### **Microscopia Ótica (MO)**

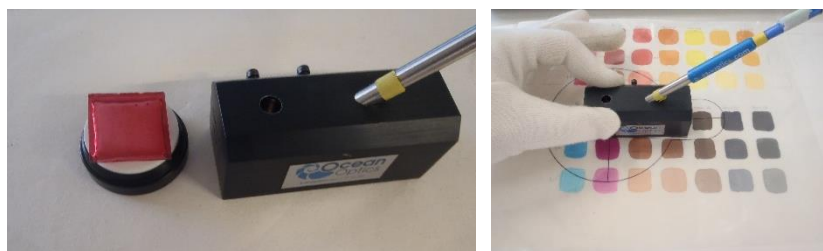
Foi utilizado o microscópio Zeiss® Axioplan com uma câmara digital Nikon DXM 1200F acoplada. As imagens foram adquiridas com o software de microfotografias Nikon® ACT-1. De modo a separar os componentes do corante, foi realizada a dispersão do corante na resina Cargille Meltmount com um índice de refração de 1,662. Para preparar a dispersão foi colocada uma gota de resina sobre uma lâmina de vidro, o pó do corante e uma lamela. A amostra foi aquecida sobre uma placa de aquecimento para a resina derreter e o corante ficar disperso. O corante foi observado no MO com o filtro de Campo Escuro e de Campo Claro com uma escala de 500 $\mu$ m.

#### **Espectroscopia de Refletância UV-Vis**

As análises foram efetuadas com o espectrómetro Maya2000Pro® da Ocean Optics constituído por uma fonte de luz de tungstênio-halogênio HL-200-HP com 20 W, com um percurso ótico entre 360-2500 nm. Com um feixe dispersivo de fibra ótica QR200-12-MIXEDB de silica com um diâmetro de 200 $\mu$ m, com o suporte RPH-1 que permite uma geometria de análise de 45°/45° e 90°/90°. O espectrometro é constituído por um detetor Hamamatsu S10420 (200-1050nm). Os espectros foram obtidos em modo de refletância difusa com uma geometria de análise de 45°/45°. A análise foi feita num intervalo espectral de 380 a 1000 nm, com tempo de integração de 8 ms, média de 15 varrimentos e boxcar de 8. A calibração do branco foi feita com a superfície Spectralon® 99% e a calibração do preto foi feita tapando a fonte de luz. A análise às camadas pictóricas foi realizada com um



suporte em folha de acetato que permite a análise no mesmo ponto da amostra (Figura A.5.1.).

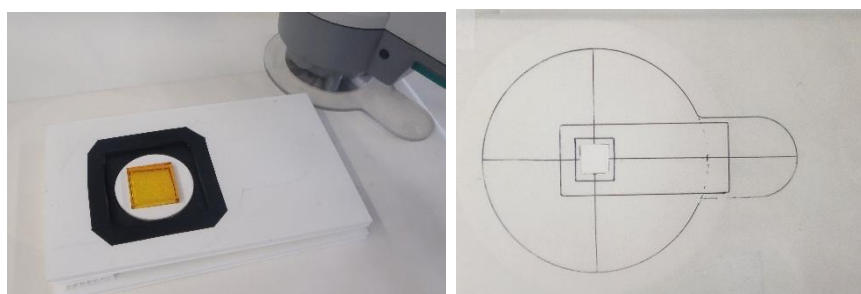


**Figura A.5.1.** Medição da espectroscopia de refletância: sobre base branca as resinas coloridas de resina (à esquerda); sobre o suporte em folha de acetato às camadas pictóricas sobre papel de filtro (à direita).

### Colorimetria

Foi utilizado um colorímetro Datacolor com o espaço de cor CIELAB com as seguintes condições de análise: iluminante D65, observador 10° (standard observado - CIE 1976) e especular excluída SCE. A calibração foi feita com a calibração do branco e do preto, fornecida pela fábrica. A análise às camadas pictóricas foi realizada com 3 medições no mesmo ponto da amostra com o suporte em folha de acetato. A análise as resinas coloridas de resina e corante foi realizada com 5 medições em pontos diferentes da amostra sobre a base branca com um suporte em Kappaline (Figura A.5.2.). Os valores da análise foram determinados através da média das três medições no mesmo ponto e do desvio da cor para as concentrações diferentes do corante a partir da equação CIE76 definida como:  $\Delta E =$

$$\sqrt{(L1 - L2)^2 + (a1 - a2)^2 + (b1 - b2)^2} \text{ [37]}.$$

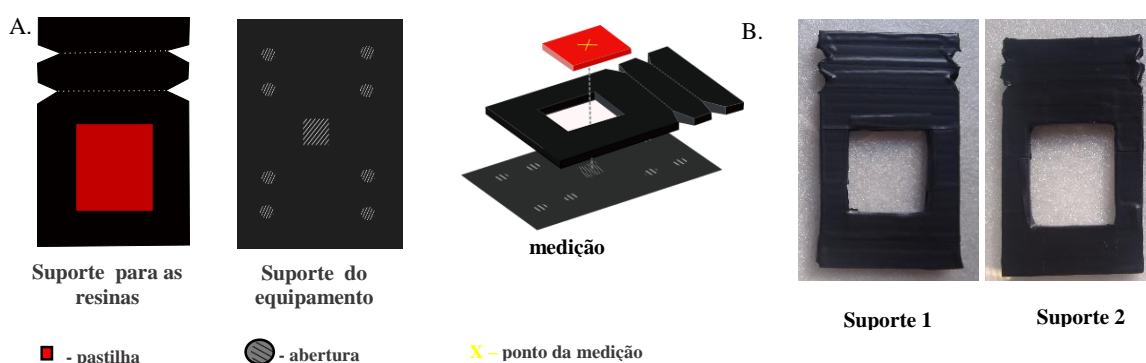


**Figura A.5.2.** Medição de Colorimetria: suporte em Kappaline para as resinas coloridas de resina e corante (à esquerda); suporte em folha de acetato para as camadas pictóricas sobre papel de filtro (à direita).



## Espectroscopia de absorvância UV-Vis

A espectroscopia de absorvância de UV-Vis foi realizada no espectrofotômetro Cary 100Bio UV visible. Os espectros foram adquiridos na região espectral de 200-800nm, para identificar o amarelecimento das resinas epoxídicas no UV e a alteração de cor dos corantes no visível. Foi utilizado um tempo médio de 0,2s, range de 300 e um tempo de aquisição de 1nm. Foi realizado um suporte em Kapaline revestido com fita adesiva preta para encaixar as resinas diretamente durante a análise. O suporte das resinas coloridas de resina e corante foi aderido com fita adesiva preta ao suporte do equipamento. Este suporte permite a realização da medição em três pontos diferentes da amostra acertando os triângulos laterais do suporte com a parte superior do suporte do equipamento. Foram realizados dois suportes de tamanhos diferentes, pois as resinas com o Solvent Red 122 + Solvent Black 29 tinham um tamanho diferente consoante o tamanho do molde de silicone. A medição foi realizada no centro da resina ao longo do envelhecimento (Figura A.5.3.).



**Figura A.5.3.** Utilização do suporte para a medição do ponto central das resinas coloridas de resina e corante. No equipamento de absorvância de UV-VIS: A- Mapeamentos dos suportes e ilustração do método de medição; B- Suportes de diferentes dimensões.





## $\mu$ - Raman

Foi utilizado o espectrofotômetro Raman LabRam da Horiba Jobin Yvon, equipado com um laser de díodo de 100mW operacionando com uma potência de laser a 785nm na amostra de 10mW (filtro de densidade D1). O laser foi usado como fonte de excitação para evitar a possível fluorescência dos corantes. O microscópio acoplado da Olympus BXFM-ILHS apresenta objetivas com ampliação de 10x, 50x e 100x. A focagem e a movimentação da plataforma são realizadas com uma plataforma motorizada. A calibração do aparelho é realizada diariamente com um padrão de silício. Os corantes foram analisados em pó sobre uma lâmina metálica. As condições de aquisição foram realizadas com um filtro ótico de densidade D1 (100mW/10), grating de 600, hole de 400/800 $\mu$ m, slit de 100 $\mu$ m e tempo médio de aquisição de 30s.







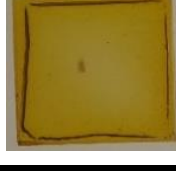



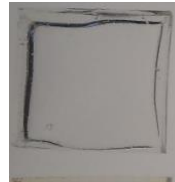
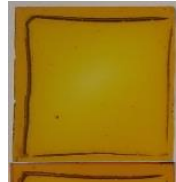


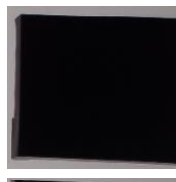




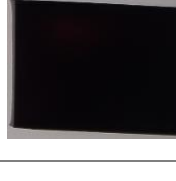
## Anexo 6

### Resinas coloridas antes e após o envelhecimento

**Tabela A.6.1.** Resinas Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1 coloridas com os corantes Orasol® selecionados.

	Sem corante	Solvent Yellow 88	Solvent Red 122	Solvent Black 29	Solvent Red 122 + Solvent Black 29
<b>Araldite 2020</b>					
<b>Hxtal NYL-1</b>					

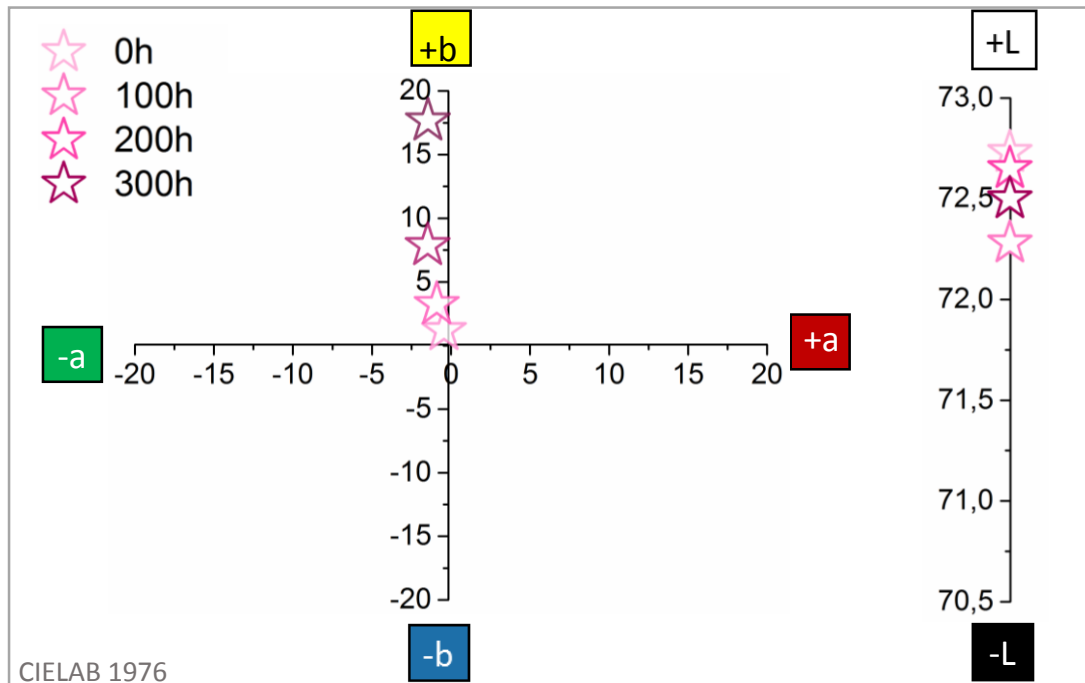
**Tabela A.6.2.** Resinas coloridas Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1 com os corantes Solvent Yellow 88, Solvent Red 122, Solvent Black 29 e Solvent Red 122 + Solvent Black 29 antes e após o envelhecimento.

		Sem corante	Solvent Yellow 88	Solvent Red 122	Solvent Black 29	Solvent Red 122 + Solvent Black 29
<b>Araldite 2020</b>	0h					
	300h					
<b>Hxtal NYL-1</b>	0h					
	300h					

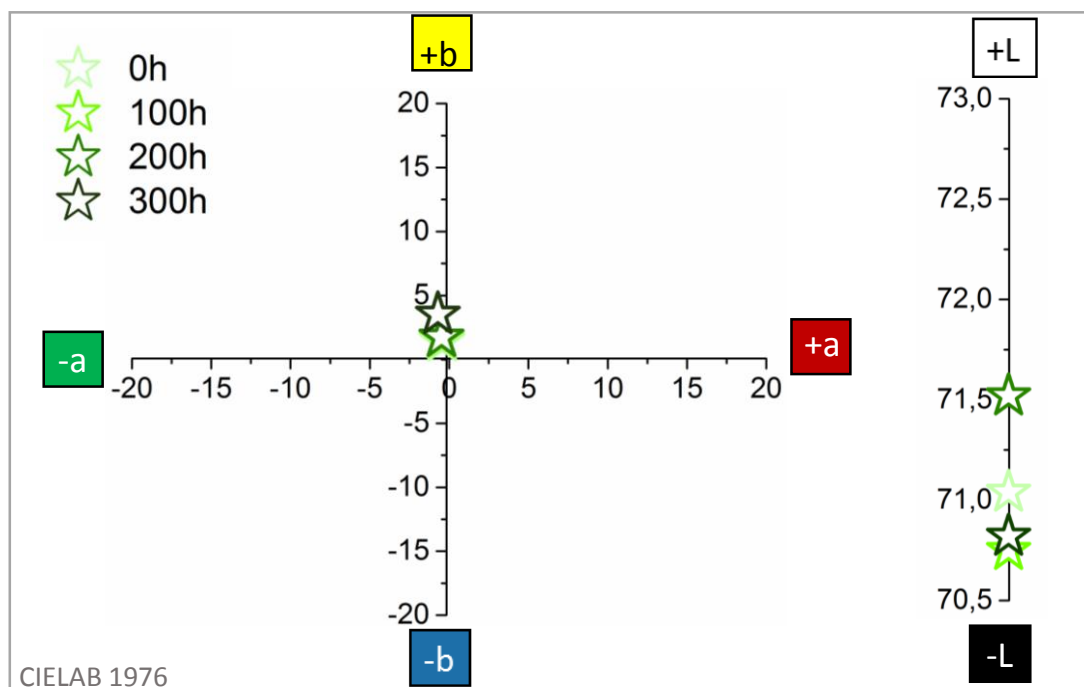
## Anexo 7

### Esquemas CIELab ao longo do envelhecimento

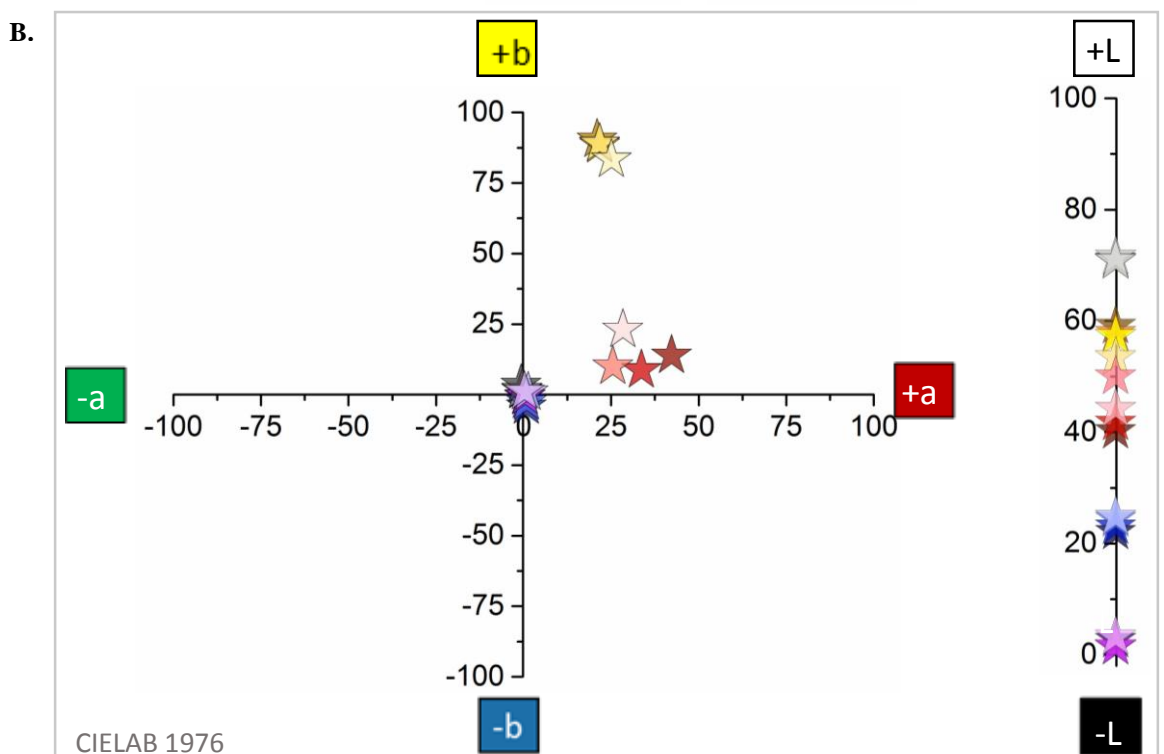
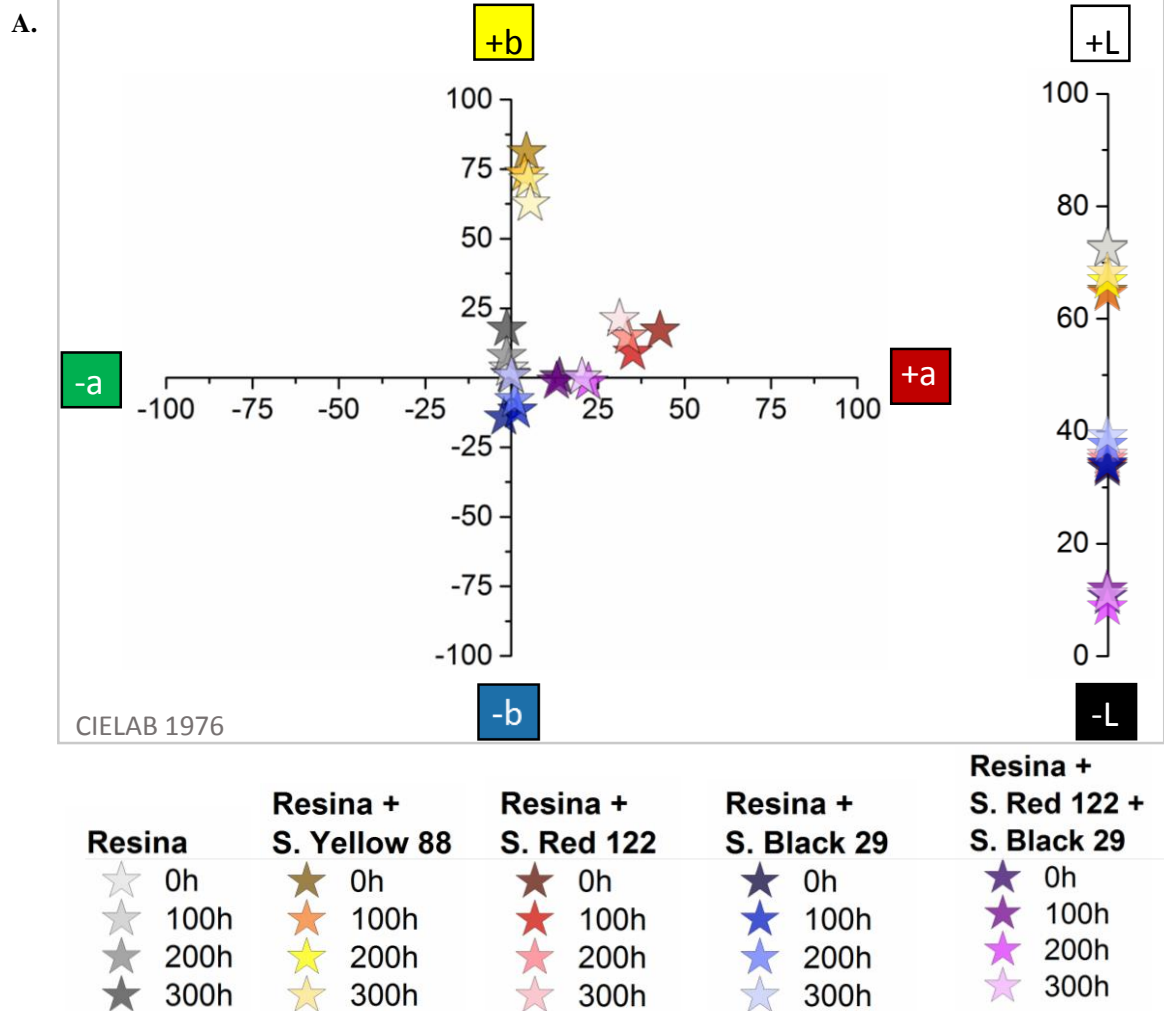
A.



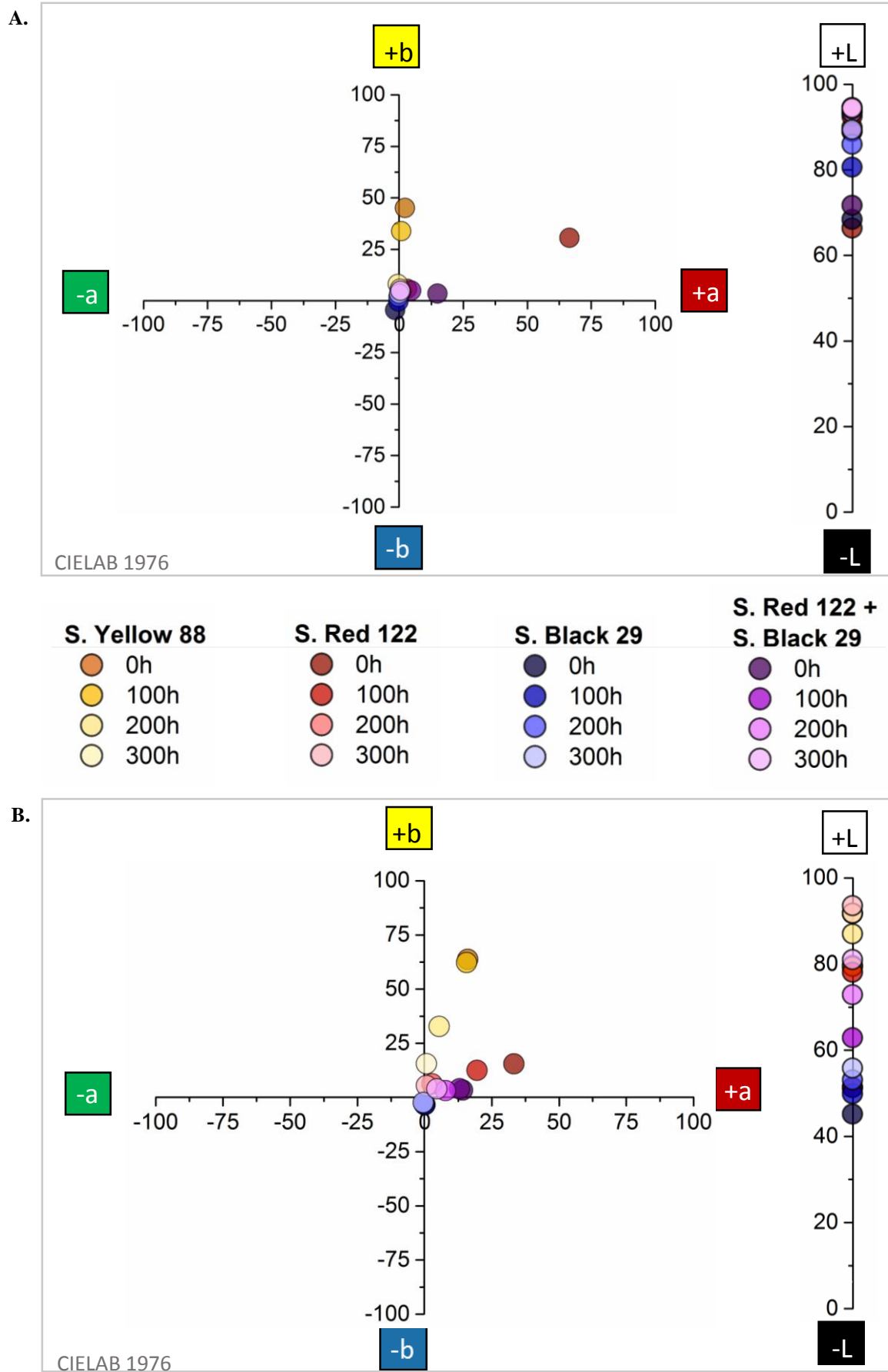
B.



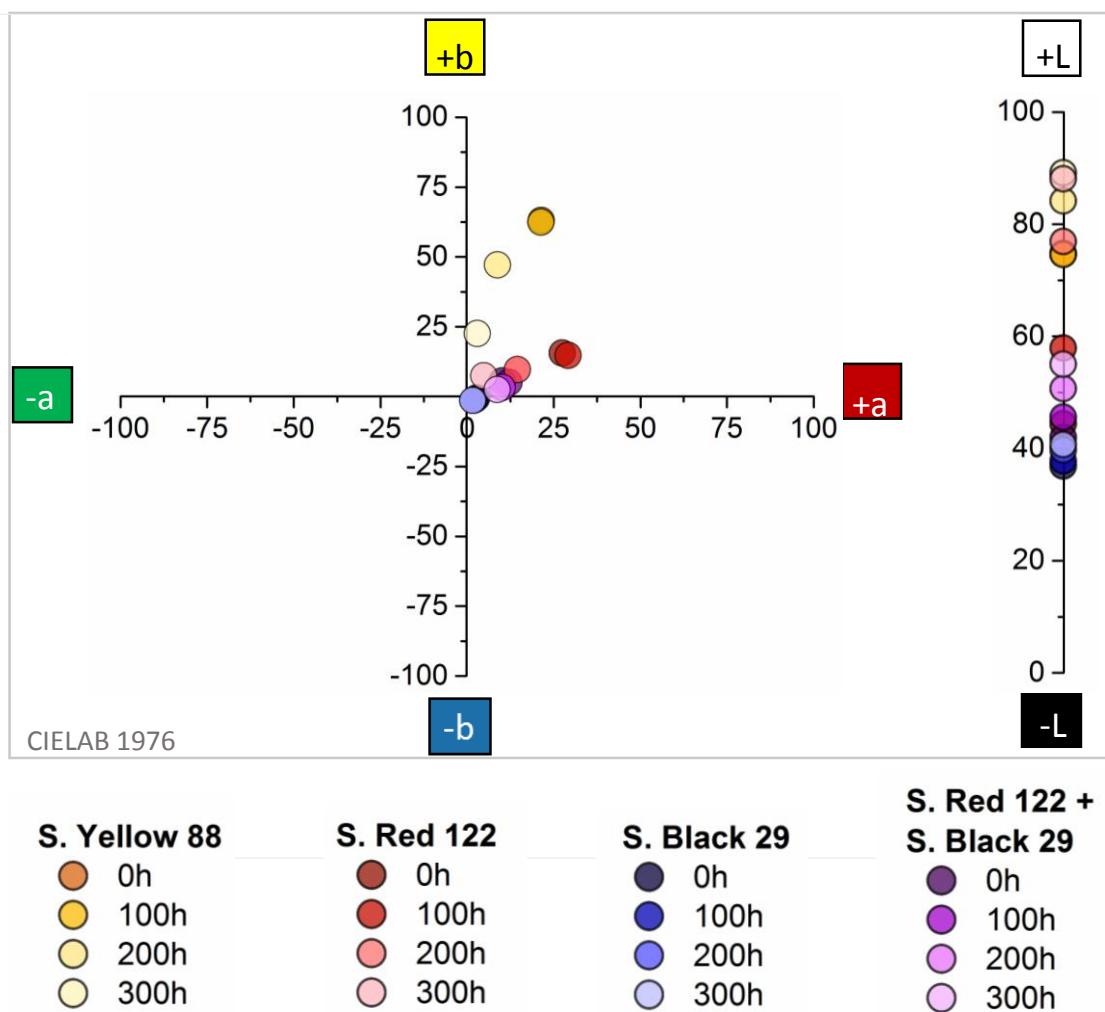
**Figura A.7.1.**Esquema CIELab das resinas incolores ao longo do envelhecimento: A - Araldite 2020; B – Hxtal NYL-1.



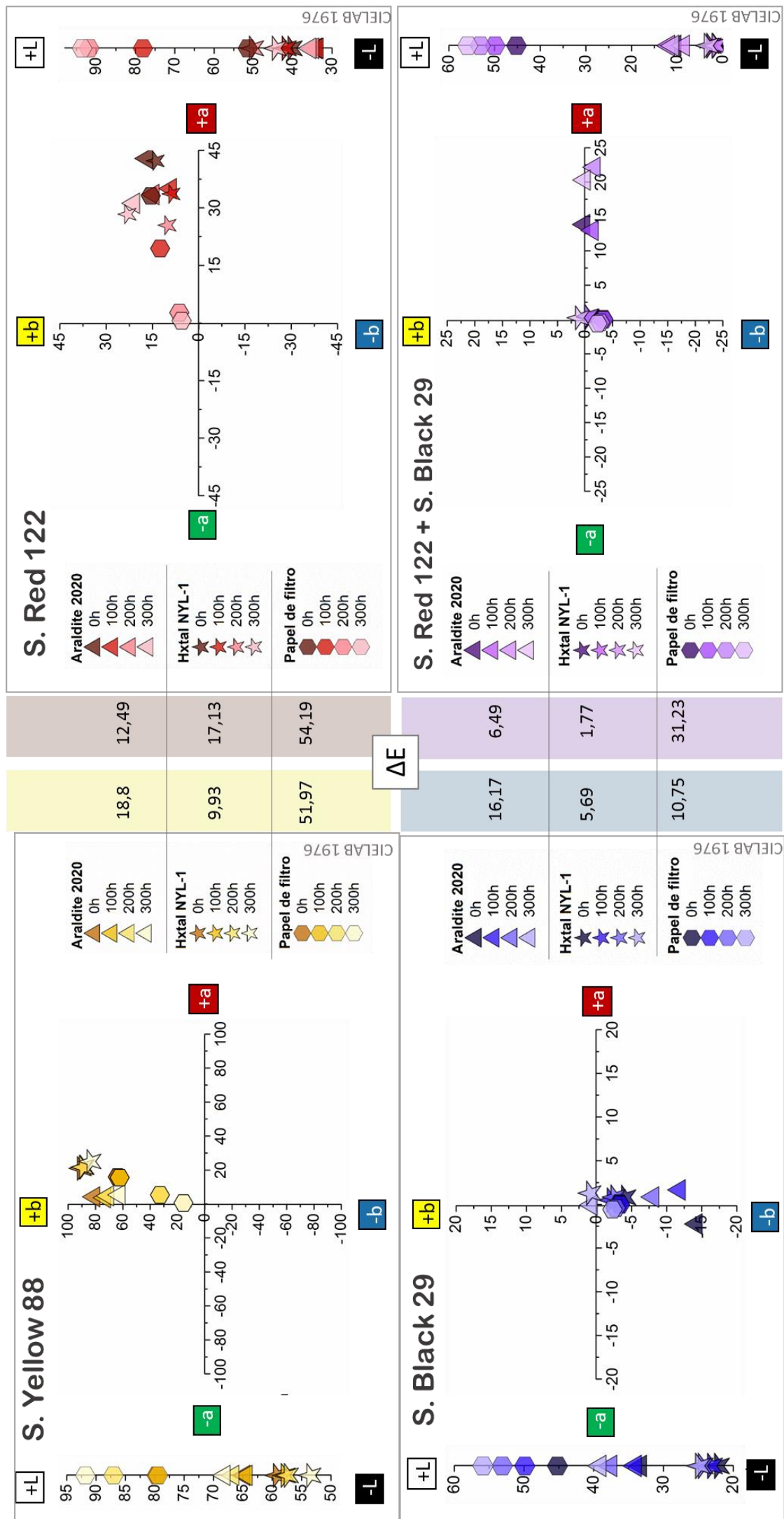
**Figura A.7.2.** Esquema CIELab das resinas coloridas ao longo do envelhecimento: A – na resina Aralite 2020; B – na resina Hxtal NYL-1.



**Figura A.7.3.** Esquema CIE Lab das camadas pictóricas ao longo do envelhecimento: A - 0,1% (p/v) de corante em etanol; B.- 0,5% (p/v) de corante em etanol.



**Figura A.7.4.** Esquema CIELab das camadas pictóricas ao longo do envelhecimento: 1% (p/v) de corante em etanol.



**Figura A.7.5.** Esquema CIE Lab das resinas incolores, resinas coloridas e camadas pictóricas ao longo do envelhecimento.

## Anexo 8

**Tabela A.8.1.** Caracterização inicial dos corantes selecionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 - medição do  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

t = 0h		Sem Corante			Solv. Yellow 88			Solv. Red 122			Solv. Black 29			Solv. Red 122 + Solv. Black 29		
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Araldite 2020		72,73	-0,44	1,18	64,79	4,25	81,1	34,07	42,89	16,94	33,31	-2,24	-14,21	10,52	13,84	0,19
Hxtal NYL-1		71,04	-0,43	1,41	59,12	20,98	90,42	40,18	42,27	13,83	22,07	0,87	-4,14	2,66	0,36	-0,66

**Tabela A.8.2.** Caracterização inicial dos corantes selecionados sobre papel de filtro em concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% de corante - medição das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

t = 0h		Solvent Yellow 88			Solvent Red 122			Solvent Black 29			Solvent Red 122 + Solvent Black 29		
		$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0,1%		89,05	2,11	45,13	66,40	30,66	11,79	68,44	-1,69	-4,37	71,72	14,84	3,57
0,5%		79,68	15,97	63,77	51,42	33,17	15,54	45,2	0,13	-3,26	51,34	14,07	3,43
1%		74,82	21,34	63,1	44,44	27,39	15,68	36,87	2,71	-0,47	42,01	10,1	5,66



## Anexo 9

Desvios de cor:  $\Delta E^*$ ;  $\Delta L^*$ ;  $\Delta a^*$ ;  $\Delta b^*$

**Tabela A.9.1.** Desvios da alteração de cor calculados para as coordenadas CIELab (L, a e b) e desvio total ( $\Delta E$ ) durante o envelhecimento acelerado às resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1.

Araldite 2020					Hxtal NYL-1			
Tempo (h)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
0-100	0,09	0,46	2,05	2,15	0,29	0,04	0,17	0,34
100-200	0,37	0,57	4,63	4,68	0,77	0,01	0,16	0,79
200-300	0,15	0,02	9,8	9,8	0,7	0,23	1,77	1,92
0-300	0,23	1,01	16,48	16,5	0,22	0,28	2,1	2,13

**Tabela A.9.2.** Caracterização inicial (0h) e final (300h) dos corantes seleccionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1- medição do L\*, a\* e b\* e ΔL, Δa e Δb.

Araldite 2020					Hxtal NYL-1		
t(h)	Corante	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0		72,73	-0,44	1,18	71,04	-0,43	1,41
300		72,5	-1,45	17,66	70,82	-0,71	3,51
Δ		<b>0,23</b>	<b>1,01</b>	<b>16,48</b>	<b>0,22</b>	<b>0,28</b>	<b>2,1</b>
0	Solv. Yellow 88	64,79	4,25	81,1	59,12	20,98	90,42
300		68,16	5,36	62,64	53,44	25,07	83,37
Δ		<b>3,37</b>	<b>1,11</b>	<b>18,46</b>	<b>5,68</b>	<b>4,09</b>	<b>7,05</b>
0	Solv. Red 122	34,07	42,89	16,94	40,18	42,27	13,83
300		35,59	31,21	21,09	44,18	28,36	23
Δ		<b>1,52</b>	<b>11,68</b>	<b>4,15</b>	<b>4</b>	<b>13,91</b>	<b>9,17</b>
0	Solv. Black 29	33,31	-2,24	-14,21	22,07	0,87	-4,14
300		39,1	-0,07	0,73	24,79	1,79	0,84
Δ		<b>5,79</b>	<b>2,17</b>	<b>14,94</b>	<b>2,72</b>	<b>0,47</b>	<b>4,98</b>
0	Solv. Red 122 + Solv. Black 29	10,52	13,84	0,19	2,66	0,36	-0,66
300		10,99	20,31	0,11	3,19	0,26	1,03
Δ		<b>0,47</b>	<b>6,47</b>	<b>0,08</b>	<b>0,53</b>	<b>0,1</b>	<b>1,69</b>

**Tabela A.9.3.** Caracterização inicial dos corantes seleccionados com as resinas epoxídicas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1 -medição do ΔL, Δa, Δb e ΔE entres as resinas Araldite 2020 e Hxtal NYL-1

t = 0h		Sem Corante				Solv. Yellow 88/ Yellow 2GLN				Solv. Red 122/ Red BL				Solv. Black 29/ Black RLI				Solv. Red 122 + Solv. Black 29			
		ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Araldite - Hxtal		1,69	0,01	0,23	1,71	5,67	16,73	9,32	19,97	6,11	0,62	3,11	6,88	11,24	3,06	10,07	15,4	7,86	13,48	0,85	15,63

**Tabela A.9.4.** Desvios de cor das resinas coloridas ao longo do envelhecimento.

		Araldite 2020				Hxtal NYL-1			
Solvent Yellow 88/ Yellow	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100				7,83				2,51
	100-200				3,4				0,82
	200-300				8,51				7,61
	0-300	3,37	1,11	18,46	18,8	5,68	4,09	7,05	9,93
Solvent Red 122/ Red BL	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100				11,1				10,13
	100-200				6,02				11,75
	200-300				6,73				14,52
	0-300	1,52	11,68	4,15	12,49	4	13,91	9,17	17,13
Solvent Black 29/ Black RLI	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100				4,64				2,29
	100-200				5,24				1,47
	200-300				8,93				3,51
	0-300	5,79	2,17	14,94	16,17	2,72	0,47	4,98	5,69
Solvent Red 122 + Solvent Black	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100				2,23				1,29
	100-200				9,76				0,23
	200-300				3,5				2,38
	0-300	0,47	6,47	0,08	6,49	0,53	0,1	1,69	1,77

**Tabela A.9.5.** Caracterização inicial dos corantes selecionados sobre papel de filtro com solvente etanol com as concentrações de 0,1%, 0,5% e 1% - medição do  $\Delta E$  entres as concentrações diferentes de corante.

t = 0h	<b>Solvent Yellow 88/ Yellow 2GLN</b>				<b>Solvent Red 122/ Red BL</b>				<b>Solvent Black 29/ Black RLI</b>				<b>Solvent Red 122 + Solvent Black 29</b>			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
0,1% - 0,5%	9,37	13,86	18,64	25,05	14,98	2,51	3,75	15,64	23,24	1,82	1,11	23,34	20,38	0,77	0,14	20,4
0,5% - 1%	4,86	5,37	0,67	7,27	6,98	5,78	0,14	9,06	8,33	2,58	2,79	9,16	9,33	3,97	2,23	10,38
0,1% - 1%	14,23	19,23	17,97	29,09	21,96	3,27	3,89	22,54	31,57	4,4	3,9	32,11	29,71	4,74	2,09	30,16

**Tabela A.9.6.** Desvio total de cor dos corantes Orasol® ao longo do envelhecimento das referências no escuro com as referências com folha de alumínio dentro da SolarBox.

		0,1%	0,5%	1%
<b>Solvent Yellow 88/</b>	<b>Tempo (h)</b>			
	0-300	0,8	0,95	0,8
<b>Solvent Red 122</b>	<b>Tempo (h)</b>			
	0-300	3,55	3,16	1,2
<b>Solvent Black 29</b>	<b>Tempo (h)</b>			
	0-300	6,93	2,1	0,7
<b>Solvent Red 122 + Solvent Black 29</b>	<b>Tempo (h)</b>			
	0-300	14,09	18,6	3,4

**Tabela A.9.7.** Desvios de cor dos corantes selecionados sobre papel em diferentes concentrações (0,1%, 0,5% e 1%) ao longo do envelhecimento.

		0,1%				0,5%				1%			
Solvent Yellow 88/ Yellow	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100	0,93	1,45	11,26	<b>11,39</b>	0,23	0,43	1,49	<b>1,57</b>	0,2	0,09	0,65	<b>0,69</b>
	100-200	3,63	0,72	25,65	<b>25,92</b>	7,59	10,18	29,45	<b>32,07</b>	9,57	12,53	15,28	<b>21,96</b>
	200-300	0,59	0,24	2,31	<b>2,4</b>	4,79	4,73	17,21	<b>18,48</b>	4,99	5,81	24,56	<b>25,73</b>
	<b>0-300</b>	<b>5,15</b>	<b>1,93</b>	<b>39,22</b>	<b>39,6</b>	<b>12,19</b>	<b>15,34</b>	<b>48,15</b>	<b>51,97</b>	<b>14,36</b>	<b>18,43</b>	<b>40,49</b>	<b>46,74</b>
Solvent Red 122/ Red BL	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100	26,17	27,72	5,85	<b>38,57</b>	26,7	13,72	3,02	<b>30,17</b>	13,5	1,72	0,89	<b>13,64</b>
	100-200	1,7	2,43	1,28	<b>3,23</b>	13,65	16,74	6,22	<b>22,48</b>	18,99	14,63	5,06	<b>24,5</b>
	200-300	0,33	0,23	0,05	<b>0,41</b>	1,81	2,08	0,77	<b>2,86</b>	11,19	9,7	2,22	<b>14,97</b>
	<b>0-300</b>	<b>28,2</b>	<b>30,38</b>	<b>7,08</b>	<b>42,05</b>	<b>42,16</b>	<b>32,54</b>	<b>10,01</b>	<b>54,19</b>	<b>43,68</b>	<b>22,61</b>	<b>8,17</b>	<b>49,86</b>
Solvent Black 29/ Black RLI	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100	12,2	1,24	4,1	<b>12,93</b>	4,69	0,15	0,09	<b>4,69</b>	0,94	0,48	0,6	<b>1,21</b>
	100-200	5,35	0,08	2,32	<b>5,83</b>	3,23	0,39	0,6	<b>3,31</b>	1,95	0,43	0,22	<b>2</b>
	200-300	3,42	0,26	1,57	<b>3,77</b>	2,76	0,16	0,48	<b>2,81</b>	0,98	0,22	0,02	<b>1</b>
	<b>0-300</b>	<b>20,97</b>	<b>1,58</b>	<b>7,99</b>	<b>22,5</b>	<b>10,68</b>	<b>0,7</b>	<b>0,99</b>	<b>10,75</b>	<b>3,87</b>	<b>1,13</b>	<b>0,84</b>	<b>4,12</b>
Solvent Red 122 + Solvent Black	Tempo (h)	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
	0-100	17,26	10,27	1,48	<b>20,14</b>	11,58	1,12	0,59	<b>11,65</b>	3,63	1,96	0,52	<b>4,16</b>
	100-200	4,51	3,89	0,57	<b>5,98</b>	9,98	5,22	0,8	<b>11,29</b>	5,09	1,97	1,85	<b>5,76</b>
	200-300	0,95	0,36	0,51	<b>1,14</b>	8,17	3,22	0,75	<b>8,81</b>	4,32	1,47	0,71	<b>4,62</b>
	<b>0-300</b>	<b>22,72</b>	<b>14,52</b>	<b>1,42</b>	<b>27</b>	<b>29,73</b>	<b>9,56</b>	<b>0,54</b>	<b>31,23</b>	<b>13,04</b>	<b>1,48</b>	<b>3,08</b>	<b>13,48</b>